



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO : SISTEMAS DE PROCESSOS
QUÍMICOS E INFORMÁTICA

**“INFLUÊNCIA DO TITÂNIO EM CATALISADORES À BASE DE RUTÊNIO
PARA A HIDROGENAÇÃO PARCIAL DO BENZENO”**

AUTOR: Adler Gomes Moura

ORIENTADORES : Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

CO-ORIENTADOR : Dr. Dominique Richard

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas, Dezembro de 1998



536666

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	TIJN/AMV
	M865i
V.	Ex.
TOMBO BC/	37565
PROC.	229.199
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	30/04/99
N.º CPD	

CM-00122993-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M865i Moura, Adler Gomes

Influência do titânio em catalisadores à base de rutênio para a hidrogenação parcial do benzeno. / Adler Gomes Moura. --Campinas, SP:[s.n.],1998.

Orientadores: Antonio José Gomez Cobo, Dominique Richard.

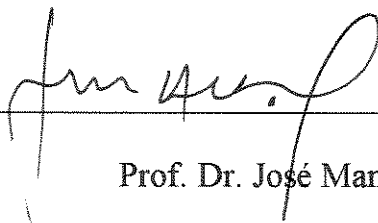
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Catálise heterogênea. 2. Rutênio. 3. Catalisadores do grupo da platina. 4. Titânio. 5. Benzeno. 6. Hidrogenação. I. Gomez Cobo, Antonio José. II. Richard, Dominique. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

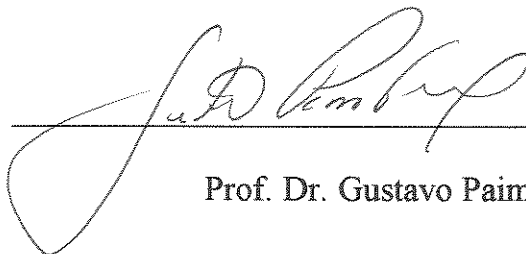
Dissertação de Mestrado defendida e aprovada, em 16 de Dezembro de 1998, pela banca examinadora constituída pelos professores doutores: . . .



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo
Orientador

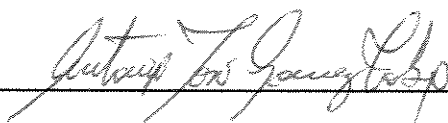


Prof. Dr. José Mansur Assaf



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pelo Eng. Adler Gomes Moura e aprovada pela Comissão Julgadora em 16 de Dezembro de 1998.

A handwritten signature in black ink, reading "Antonio José Gomez Cobo", is positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo
Orientador

Aos meus pais e irmãos

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo e ao Dr. Dominique Richard (LGPC/CNRS, Lyon/Fr) pela inestimável orientação e auxílio na condução deste trabalho.

À Prof^a. Dra. Elizabete Jordão, pelo apoio e interesse dedicados a todos os trabalhos desenvolvidos no LDPC, inclusive este.

Ao Prof. Dr. Gustavo Paim e ao seu orientado Mário Torres Alvarez, pela atenção e pela realização das análises de quimissorção de hidrogênio.

À Profa. Dra. Regina Buffon, pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Nivaldo Bacchan do Instituto de Química da Unicamp, pela realização das análises de absorção atômica.

Ao técnico do LDPC, Sandro P. Zela, meus sinceros agradecimentos por cada momento de valioso apoio.

Ao Eng^o Antônio Hilst, pela credibilidade e incentivo depositados, desde Julho de 1992, quando começamos a trabalhar juntos no Depto. de P&D da DEDINI.

Aos amigos do curso de pós-graduação, com quem tantas alegrias e dificuldades foram compartilhadas: Adriana, Fernando, José Wilson, Marco Fraga, Arislete, Valéria, Onélia, Júlio, André, Ana Paula, Ângela, Marconi, Lurdinha, Ricardo, Márcia, Fred, Martinha e mais tantos nomes que serão injustamente esquecidos.

Aos amigos, sem os quais nada seria possível: Eduardo, Índia, Vítor, Elaine, Bruno, Daniel, Vicente, Denise, Marco Pires, Marta, José Guilherme, Luís Henrique, Júlio, André, Daniel Laks, Rônia, Patrícia, Mauro, Andrea, Fabiano, Paula, Fernando, Irineu, Ravs, Marciosso, Dudu e, é claro, Volt.

Ao CNPQ pelo auxílio em forma de bolsa de estudos.

Meus sinceros agradecimentos à Rosa, e aos técnicos de manutenção da FEQ, Daniel e Alexandre.

Aos meus pais e irmãos pelo estímulo, amor e dedicação.

Em especial à Denise.

.....

“Creio em Deus Pai, em Jesus Cristo, um só seu filho, na abençoada Virgem Maria, no Espírito Santo, em Adão Cádmi, em níquel cromado, nos óxidos e nos mercurocromos, em aves aquáticas e plantas aquáticas, em ataques epileptóides, em pestes bubônicas, em Devachan, em conjunções planetárias, em pés-de-galinha e em jogos de varetas, em revoluções, em desastres da Bolsa, em guerras, terremotos, ciclones, em Kali Yuga e em hula-hula. Eu *creio*. Eu *creio*. Creio porque não crer é tornar-se como o chumbo, é jazer prostrado e rígido, eternamente inerte, consumir-se...”

Henry Miller

ÍNDICE

Introdução	01
Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica	
1.1 Hidrogenação Parcial do Benzeno.....	03
1.1.1 Características da Reação.....	03
1.1.2 Histórico.....	05
1.1.3 Importância Industrial.....	06
1.1.4 Natureza dos Catalisadores.....	09
1.2 Influência das Condições de Reação.....	10
1.2.1 Temperatura de Reação.....	10
1.2.2 Pressão de Hidrogênio.....	13
1.2.3 Taxa de Agitação.....	15
1.3 Catalisadores à base de Rutênio para a Hidrogenação Parcial de Benzeno... 16	
1.3.1 O Suporte.....	16
1.3.2 Promotores Metálicos.....	18
1.3.3 Sais Precusores.....	21
1.3.4 Influência da Massa de Catalisador	23
1.3.5 Ativação do Catalisador.....	24
1.4 Natureza do Meio Reacional.....	26
1.4.1 Solventes Orgânicos.....	26
1.4.2 Adição de Água	26
1.4.3 Presença de Aditivos.....	30
1.5 Conclusões Parciais.....	31
Capítulo 2 - Métodos Experimentais	
2.1 Formulação e Preparação dos Catalisadores.....	33
2.1.1 Catalisadores Monometálicos.....	34

2.1.2 Catalisadores Aditivados com Ti.....	36
2.2 Caracterização dos Catalisadores.....	38
2.2.1 Análise Termogravimétrica.....	39
2.2.2 Área Superficial Específica.....	39
2.2.3 Difração de Raios-X.....	41
2.2.4 Redução à Temperatura Programada.....	43
2.2.5 Quimissorção de Hidrogênio.....	46
2.2.6 Análise Química Elementar.....	48
2.2.7 Determinação do Cloro Residual.....	49
2.3 Testes Catalíticos na Reação de Hidrogenação do Benzeno.....	50
2.3.1 Condições de Reação.....	52
2.3.2 Condições da Análise Cromatográfica.....	53
2.3.3 Determinação da Taxa Inicial de Reação.....	54
2.3.4 Cálculo da Seletividade e do Rendimento da Reação.....	59

Capítulo 3 -Resultados Experimentais

3.1 Estudos das Características Físicas e Químicas dos Catalisadores.....	61
3.1.1 Composição dos Catalisadores da Série Ru/Al ₂ O ₃	61
3.1.2 Propriedades Texturais dos Catalisadores.....	63
3.1.3 Características da Fase Metálica.....	65
3.1.4 Estudo da Formação da Fase Ativa.....	67
3.2 Desempenhos Catalíticos na Reação de Hidrogenação do Benzeno.....	72
3.2.1 Catalisadores da Série Ru/Al ₂ O ₃	73
3.2.2 Catalisadores da Série Ru/TiO ₂	76
3.2.3 Testes Catalíticos com Água no Meio Reacional.....	79
3.2.4 Parâmetros Cinéticos e Seletividade.....	83

Conclusões e Sugestões.....	86
Referências Bibliográficas.....	88

Lista de Figuras

Número	Título	Página
1.1	Aspectos termodinâmicos da reação de hidrogenação do benzeno	03
1.2	Representação esquemática do mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação catalítica do benzeno sobre metais do grupo VIII	04
1.3	Rotas industriais para a produção do Nylon	08
1.4	Influência da temperatura de reação sobre a taxa de reação e a seletividade em ciclohexeno	11
1.5	Efeito da pressão de hidrogênio sobre a taxa de reação e a seletividade em ciclohexeno	13
1.6	Esquema reacional proposto para hidrogenação catalítica do benzeno sobre rutênio	14 e 55
1.7	Influência da velocidade de agitação sobre a taxa de hidrogenação catalítica do benzeno	16
1.8	Efeito do teor de Zn sobre o rendimento máximo em ciclohexeno	19
1.9	Efeito do aditivo sobre o rendimento máximo em Metil - Ciclohexeno na Hidrogenação do Tolueno com Catalisadores de Ru	20
1.10	Efeito do aditivo sobre a taxa inicial de hidrogenação do tolueno com catalisadores de Ru	20
1.11	Efeito da massa de catalisador sobre a taxa inicial de hidrogenação do benzeno	23
1.12	Efeito da temperatura de redução dos catalisadores à base de rutênio sobre a taxa de formação de ciclohexeno	25
1.13	Esquema para a formação do ciclohexeno na presença de água	27
1.14	Solubilidade em água das espécies envolvidas na hidrogenação do benzeno	28
1.15	Perfis de concentração do hidrogênio, do benzeno e do ciclohexeno durante hidrogenação catalítica do benzeno em presença de água	29

Número	Título	Página
2.1	Esquema das condições de tratamento térmico na preparação dos catalisadores monometálicos Ru/TiO ₂ e Ru/Al ₂ O ₃	35
2.2	Aparato para preparação dos catalisadores Ru.Ti/Al ₂ O ₃ por re-carga metálica de superfície	37
2.3	Esquema da instalação experimental para TPR	44
2.4	Isotermas de adsorção de hidrogênio	47
2.5	Esquema da montagem experimental dos testes catalíticos	51
2.6	Cromatograma característico da análise cromatográfica	54
2.7	Determinação da taxa inicial de reação a partir do consumo de H ₂	56
3.1	Difratogramas de raios-X dos suportes Al ₂ O ₃ e TiO ₂	65
3.2	Perfis de TPR dos catalisadores da série Ru/Al ₂ O ₃ calcinados	68
3.3	Perfis de TPR dos catalisadores da série Ru/Al ₂ O ₃ reduzidos	70
3.4	Perfis de TPR dos catalisadores da série Ru/TiO ₂	72
3.5	Rendimento em ciclohexeno ao longo da reação para os catalisadores da série Ru/Al ₂ O ₃	73
3.6	Rendimento em ciclohexeno ao longo da reação para os catalisadores da série Ru/TiO ₂	76
3.7	Influência da adição de titânio ao catalisador Ru/Al ₂ O ₃ sobre o rendimento em ciclohexeno na presença de água	80
3.8	Influência dos suportes Al ₂ O ₃ e TiO ₂ sobre o rendimento em ciclohexeno na presença de água	81

Lista de Tabelas

Número	Título	Página
1.1	Correlação entre afinidade eletrônica e rendimento em metilciclohexeno em sistemas catalíticos bimetálicos	21
1.2	Efeitos da natureza dos sais precursores sobre as propriedades de catalisadores à base de Ru	22
2.1	Formulação dos catalisadores preparados	33
2.2	Métodos utilizados para a caracterização dos catalisadores sólidos	38
2.3	Condições de reação	52
2.4	Informações complementares sobre as condições de reação	53
3.1	Teores de Ti nos catalisadores da série Ru/Al ₂ O ₃	62
3.2	Teor de cloro residual nos catalisadores preparados	63
3.3	Área superficial específica de catalisadores e suportes	64
3.4	Volume de hidrogênio quimissorvido em catalisadores Ru.Ti/Al ₂ O ₃ e Ru/TiO ₂ .	66
3.5	Rendimento máximo em ciclohexeno e taxa inicial de reação dos catalisadores da série Ru/Al ₂ O ₃	75
3.6	Rendimento máximo em ciclohexeno e taxa inicial de reação dos catalisadores da série Ru/TiO ₂	78
3.7	Rendimento máximo em ciclohexeno e taxa inicial de reação na presença de água e em meio anidro	82
3.8	Parâmetros cinéticos das reações e seletividade inicial	84

Abstract

The main objective of this work is to study the Ti influence over the properties of Ru catalysts, used in partial hydrogenation of benzene to cyclohexene.

Thus, TiO_2 and Al_2O_3 -supported Ru catalysts were prepared by incipient support impregnation with aqueous solution of RuCl_3 . Ru/ Al_2O_3 catalytic system was prepared in various Ti contents, whilst Ru/ TiO_2 system was activated in different reduction temperatures under H_2 atmosphere.

Prepared catalysts were characterized through several chemical and physic techniques, thus evaluating their performance in the reaction of interest. Reaction was carried out under 5,0 MPa H_2 pressure and at temperature of 100°C , in an agitated reactor using methylcyclohexane as solvent. The experimental results show that the Ti addition into the Ru/ Al_2O_3 system increases catalytic activity and the maximum cyclohexene yield, specially for low additive contents. For the Ru/ TiO_2 systems, the activation temperature of 300°C led to the best catalytic performance (higher cyclohexene yields), when compared to 150°C , 250°C , 400°C and 500°C activated catalysts in the series, and when compared to the Ru/ Al_2O_3 systems, activated at 300°C . The presence of water in the reaction medium increased significantly the maximum cyclohexene yield and, in this case, 300°C -activated Ru/ TiO_2 catalyst showed the best results.

The promoting Ti effects, observed in the catalytic runs, have been discussed and interpreted according to the results of catalyst characterization. In particular, TPR profiles suggest a stabilization of the active phase of the catalyst by Ti, while H_2 chemisorption studies with the 500°C -activated Ru/ TiO_2 indicate a possible existence of a strong metal-support interface interaction.

Resumo

O presente trabalho tem o objetivo de estudar a influência do Ti sobre as propriedades de catalisadores à base de Ru, empregados na hidrogenação parcial do benzeno a ciclohexeno.

Para tanto, catalisadores de Ru suportados em TiO_2 e Al_2O_3 foram preparados, a partir da impregnação incipiente dos suportes com solução aquosa de RuCl_3 . O sistema catalítico $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi aditivado com diferentes teores de Ti, enquanto o sistema Ru/TiO_2 , por sua vez, foi ativado a diferentes temperaturas de redução sob H_2 .

Os catalisadores preparados foram caracterizados através de diversas técnicas físicas e químicas, tendo seus desempenhos avaliados na reação de interesse. A reação foi conduzida sob pressão de H_2 de 5,0 MPa e à temperatura de 100°C , utilizando-se um reator do tipo “slurry” e metilciclohexano como solvente. Os resultados experimentais revelam que a adição de Ti ao sistema $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta a atividade catalítica e o rendimento em ciclohexeno, notadamente para baixos teores do aditivo. No caso dos sistemas Ru/TiO_2 , a temperatura de ativação de 300°C conduz ao melhor desempenho catalítico, frente aos catalisadores ativados a 150°C , 250°C , 400°C e 500°C , assim como quando comparado com o sistema $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ativado a 300°C . A presença de água no meio reacional aumentou significativamente o rendimento em ciclohexeno, tendo-se o melhor desempenho no caso do catalisador Ru/TiO_2 ativado a 300°C , seguido pelo sistema $\text{Ru.Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Os efeitos promotores do Ti, observados nos testes catalíticos, são discutidos e interpretados com base nos resultados de caracterização dos catalisadores. Em particular, os estudos realizados por TPR sugerem uma estabilização da fase ativa dos catalisadores pelo Ti, na forma de aditivo ou de suporte, enquanto que a quimissorção de H_2 sobre o sistema Ru/TiO_2 ativado a 500°C indica a possível existência de uma forte interação na interface metal-suporte.

Introdução

A obtenção de ciclohexeno, a partir da hidrogenação parcial do benzeno, é um processo químico de interesse industrial. Além de composto intermediário para a produção de Nylon, o ciclohexeno e seus derivados são estruturas moleculares valiosas para diversas sínteses em química fina. Desta forma, o estudo da reação assume importância estratégica no campo da catálise heterogênea, sendo os catalisadores mássicos à base de rutênio aqueles que apresentam os melhores desempenhos na reação, tanto em atividade quanto em seletividade, especialmente quando empregados em meio reacional trifásico com a presença de água. O melhor desempenho dos catalisadores mássicos na reação é em parte justificado, uma vez que a reação indesejada do ciclohexeno a ciclohexano ocorre intensamente na superfície de catalisadores microporosos. Apesar disso, pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver catalisadores suportados, visando não somente diminuir os custos do catalisador, mas principalmente explorar as potencialidades dos efeitos do suporte sobre o desempenho catalítico na reação. A utilização de um suporte hidrofílico tem, basicamente, a mesma finalidade que a adição de sais à fase aquosa, que é a de aumentar a camada de água na superfície da partícula de catalisador, o que contribui para inibir a hidrogenação do ciclohexeno formado.

A adição de promotores ao catalisador tem por objetivo melhorar o desempenho catalítico, tanto em termos de atividade quanto de seletividade. Os metais do grupo VIII, IB e IIB, em especial, têm sido muito pesquisados como aditivos na preparação de catalisadores bimetálicos. Em estudo recente, RICHARD *et al.* (1996) estudaram os efeitos do Fe, Co, Ni, Cu e Zn como aditivos em catalisadores à base de rutênio na reação de hidrogenação parcial do tolueno. Os melhores rendimentos em 1-metilciclohexeno, intermediário da reação, foram obtidos pela adição de metais com baixa afinidade eletrônica.

Com o objetivo de contribuir para o desenvolvimento de catalisadores à base de rutênio, produtivos na hidrogenação parcial do benzeno, uma colaboração foi iniciada em 1992 entre o Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos da FEQ/UNICAMP e o Centro de Pesquisas da Rhodia S/A (Paulínia/SP). Num trabalho inicial, MERTZWEILLER *et al.* (1994) estudaram o efeito de diferentes suportes (carvão e alumina) e solventes (metilciclohexano, octanol e isopropanol) sobre o rendimento em ciclohexeno. Tal trabalho foi ao mesmo tempo direcionado a orientar pesquisas futuras, estudando a influência de outras variáveis como temperatura e pressão de reação, quantidade e condições de ativação do catalisador. Posteriormente, CARVALHO (1996) estudou os efeitos da adição de zinco aos catalisadores Ru/Al₂O₃, analisando também o efeito do cloro residual sobre o desempenho catalítico.

O presente trabalho se insere no referido contexto, com o objetivo de estudar a influência do titânio sobre as propriedades físico-químicas de catalisadores à base de rutênio, uma vez que o Ti é um elemento que apresenta baixa afinidade eletrônica e forma óxido hidrofílico de baixa porosidade. Para tanto, foram preparados catalisadores à base de rutênio suportados em alumina contendo teores diferentes de titânio (Ti como aditivo) e catalisadores monometálicos suportados em óxido de titânio (Ti como suporte). Todos os catalisadores preparados foram testados na reação de hidrogenação do benzeno, sendo que os sistemas com melhores desempenhos foram selecionados para a realização de ensaios catalíticos em presença de água no meio reacional.

Por sua vez, a caracterização dos catalisadores, realizada através de diversas técnicas, buscou obter informações para subsidiar as discussões sobre os diversos tipos de comportamento catalítico observados.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

1.1 - Hidrogenação Parcial do Benzeno

1.1.1 - Características da Reação

Do ponto de vista termodinâmico, a hidrogenação do benzeno é uma reação sucessiva exotérmica, amplamente favorável à produção de ciclohexano, como pode ser constatado pelos valores de entalpia e energia livre de Gibbs de reação apresentados na Fig.1.1 (CARVALHO (1996)). Assim, no equilíbrio termodinâmico, pode ser esperado apenas 0,1% de rendimento para o produto de hidrogenação parcial do benzeno, o ciclohexeno, nas condições mais favoráveis de temperatura e pressão (SOEDE *et al.* (1993)). Para a obtenção de maiores seletividades no produto intermediário é necessária a aplicação de uma estratégia cinética para o problema, com a utilização de catalisadores e meios reacionais adequados.

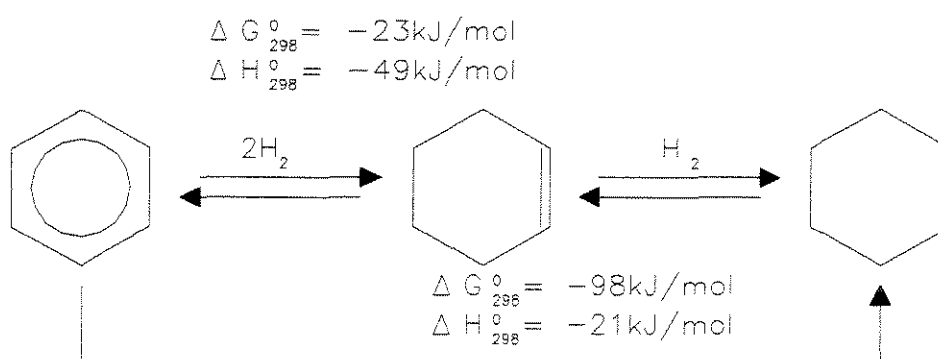


Figura 1.1 - Aspectos termodinâmicos da reação de hidrogenação do benzeno (CARVALHO (1996)).

O mecanismo de Horiuti-Polanyi aplicado ao sistema reacional da hidrogenação catalítica do benzeno (Fig.1.2), no qual as espécies adsorvidas na superfície podem reagir

ou sofrer dessorção para o meio, permite uma melhor visualização dos aspectos cinéticos envolvidos na busca de maiores rendimentos em ciclohexeno, a despeito das limitações termodinâmicas. Uma alta seletividade em ciclohexeno somente pode ser esperada quando o intermediário está fracamente ligado à superfície do catalisador, podendo dessorver antes de sua hidrogenação a ciclohexano. A seletividade em ciclohexeno pode ser dada através da taxa relativa de reação, r' , dada pela expressão:

$$r' = \frac{(r_{\text{des}} - r_{\text{ads}})}{r_{\text{H}}} \quad (1.1)$$

onde r_{des} é a taxa de dessorção, r_{ads} é a taxa de readsorção e r_{H} é a taxa de hidrogenação do ciclohexeno (SOEDE *et al.* (1993)).

O ciclohexeno é o primeiro produto de reação com efetiva chance de dessorver para a fase fluida, uma vez que o ciclohexadieno não é um produto estável na superfície do catalisador, com taxa de hidrogenação muito superior à sua taxa de dessorção. De acordo com a literatura atual, o ciclohexadieno jamais foi detectado como produto da hidrogenação catalítica do benzeno.

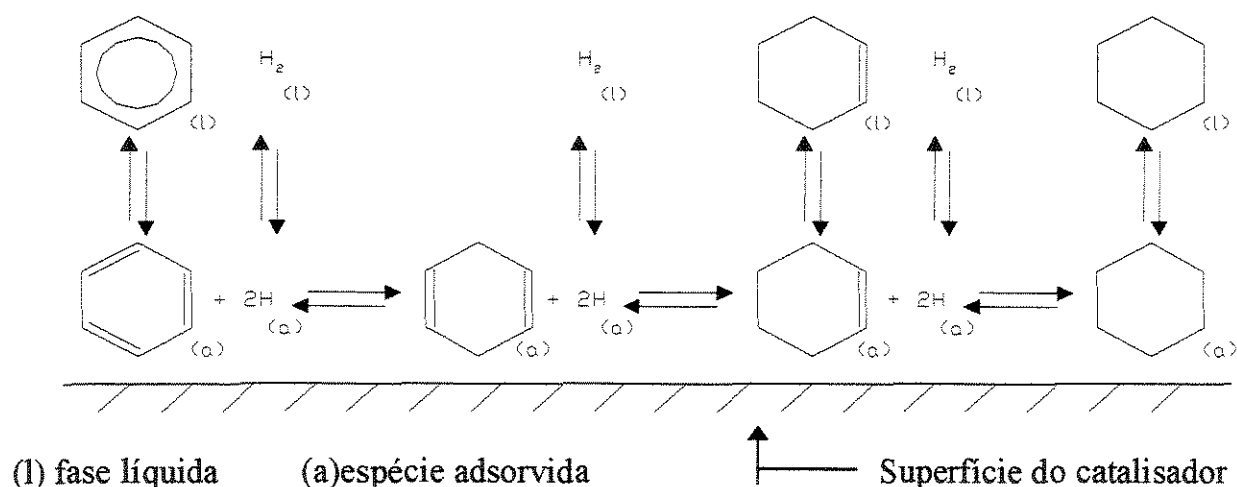


Figura 1.2 - Representação esquemática do mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação catalítica do benzeno sobre metais do grupo VIII (STRUIJK *et al.*, (1992)).

Pelo mecanismo apresentado na Fig.1.2, pode ser inferido que as taxas de adsorção e dessorção das espécies envolvidas em cada uma das etapas, influenciam a seletividade em ciclohexeno. Essas taxas podem ser alteradas com a introdução de modificadores no sistema (catalisador e/ou meio reacional), de forma a maximizar a taxa de formação e dessorção de ciclohexeno e a minimizar sua hidrogenação e adsorção.

1.1.2 - Histórico

Em 1957 se deu a primeira publicação referente à obtenção de ciclohexeno através da hidrogenação do benzeno (ANDERSEN (1957)). Logo após, surgiram publicações sobre a produção de pequenas quantidades de ciclo-olefinas pela hidrogenação de xilenos, tolueno e benzeno, utilizando-se catalisadores à base de Rh e Ru. Após o trabalho de SIEGEL *et al.* (1962), HARTOG e ZWIETERING (1963) realizaram um importante estudo sobre a hidrogenação seletiva do benzeno com catalisadores à base de rutênio. Dois anos depois, a primeira patente obtida se referia a um rendimento de 2% molar em ciclohexeno (STAMICARBON (1965)), e, em seguida, HARTOG (1968) patenteou um sistema catalítico para a mesma finalidade.

Em 1975, com a descoberta do efeito da adição de água ao meio reacional, as pesquisas sobre a hidrogenação parcial do benzeno ganharam força, e patentes indicaram rendimentos de até 32% em ciclohexeno, no caso de catalisadores à base de rutênio. No mesmo ano, JOHNSON E NOWACK (1975) fizeram a primeira publicação sobre a hidrogenação do benzeno em meio aquoso, com a utilização de catalisadores bimetálicos à base de rutênio.

Publicações sobre efeitos de parâmetros físicos na seletividade em ciclohexeno (ODENBRAND e LUNDIN (1980)), bem como sobre a hidrogenação parcial do benzeno em fase gasosa (DON e SCHOLTEN (1981)), começaram a aparecer no início dos anos 80, sempre com o emprego de catalisadores à base de rutênio. Outros sistemas catalíticos foram testados na produção seletiva de ciclohexeno a partir de benzeno, como os catalisa-

dores à base de platina, mas os resultados de maior seletividade em ciclohexeno ainda foram obtidos tendo o rutênio como metal ativo.

Companhias japonesas mostraram especial interesse na produção de ciclohexeno a partir de benzeno, através de diversos pedidos de patente: Mitsubishi, 1976; Toray, 1978; Asahi, 1986; Sumitomo, 1986 e Mitsui, 1989. Em 1987, a companhia Asahi patenteou um sistema catalítico à base de rutênio, tendo como aditivos um composto de Zinco e um composto de outro metal de transição, com presença de água no meio reacional, que apresentou rendimentos em ciclohexeno da ordem de 50%. Dois anos depois a referida companhia construiu a primeira unidade de produção de ciclohexanol (60.000 t/ano), empregando a rota da produção de ciclohexeno a partir da hidrogenação parcial do benzeno, seguida de sua hidratação a ciclohexanol sobre uma zeólita.

1.1.3 - Importância Industrial

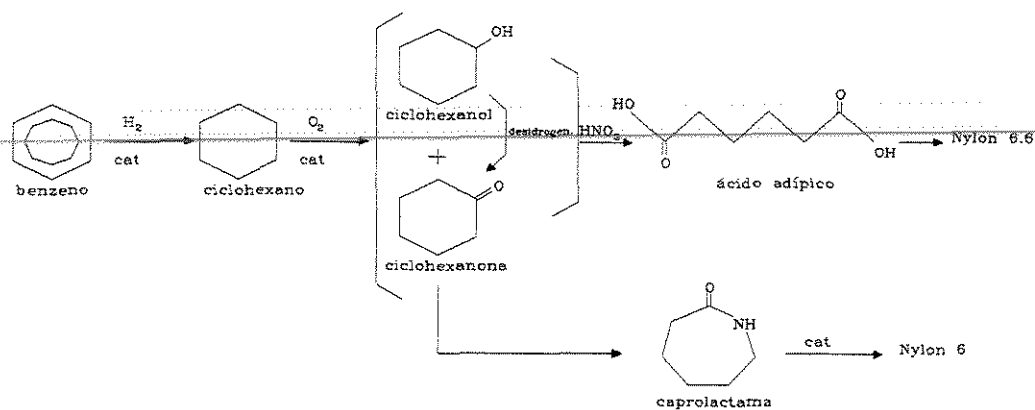
A hidrogenação seletiva de compostos aromáticos, para a obtenção de derivados do ciclohexeno, tem recebido recentemente atenção especial na literatura (CARVALHO (1996), HRONEC *et al.* (1996), STRUIJK e SCHOLTEN (1992), RICHARD *et al.* (1996), MILONE *et al.* (1996) e SOEDE (1996)) e nas patentes (J.WULFF-DOERING e P.POLANEK (1993)). A rota direta para a obtenção de ciclohexeno a partir de benzeno abriu uma alternativa economicamente interessante para a produção de ciclohexanol, intermediário na fabricação de poliamidas como o Nylon. Além disso, os derivados do ciclohexeno são estruturas valiosas para a síntese de diversos compostos em química fina.

O processo mais difundido industrialmente para a produção do Nylon, parte da hidrogenação total do benzeno (Fig. 1.3.a). O ciclohexano formado sofre oxidação catalítica produzindo uma mistura de ciclohexanol e ciclohexanona, com um rendimento entre 65-90%. A partir deste ponto, o processo pode seguir duas rotas com finalidades distintas: (i) A mistura pode ser utilizada em uma oxidação com ácido nítrico para a produção do ácido adípico, matéria prima básica para a obtenção do Nylon 6,6. (ii) A mistura é desidrogena-

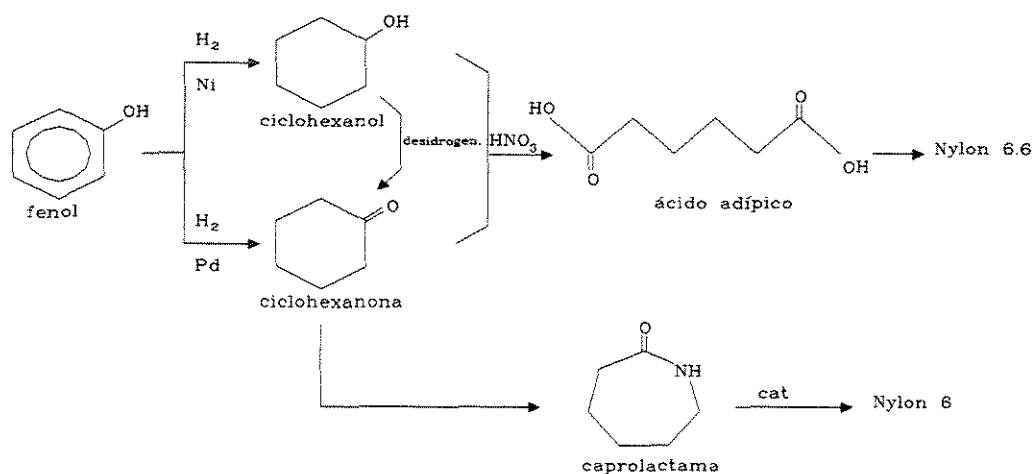
da com catalisador de óxido de zinco para obter ciclohexanona pura, necessária para a produção da caprolactama, estrutura básica para a obtenção do Nylon 6 (FUKUOKA e NAGAHARA (1991), Y.-R. CHIN e C.-C. LEE (1988)).

O primeiro processo de produção de Nylon 6 ou Nylon 6.6, no entanto, foi a partir da hidrogenação catalítica do fenol (Fig. 1.3.b), no qual se obtém ciclohexanol e/ou ciclohexanona com o uso de catalisadores adequados. Tipicamente, são empregados catalisadores à base de Ni contendo Co, Cu, Mn suportados em alumina, ou ainda ácido silícico para a obtenção de ciclohexanol, com rendimentos de até 98%. A hidrogenação do fenol a ciclohexanona pode ser realizada em fase vapor com uma grande variedade de metais nobres, como Pd, Pt, Ir, Ru, Rh e Os, levando a rendimentos de 95% para 100% de conversão. A grande vantagem dessa rota é o fato de ser possível obter-se diretamente ciclohexanona em proporções desejadas, caso se queira produzir a caprolactama para produção de Nylon 6. Uma das principais desvantagens do processo é o custo maior do fenol frente ao benzeno.

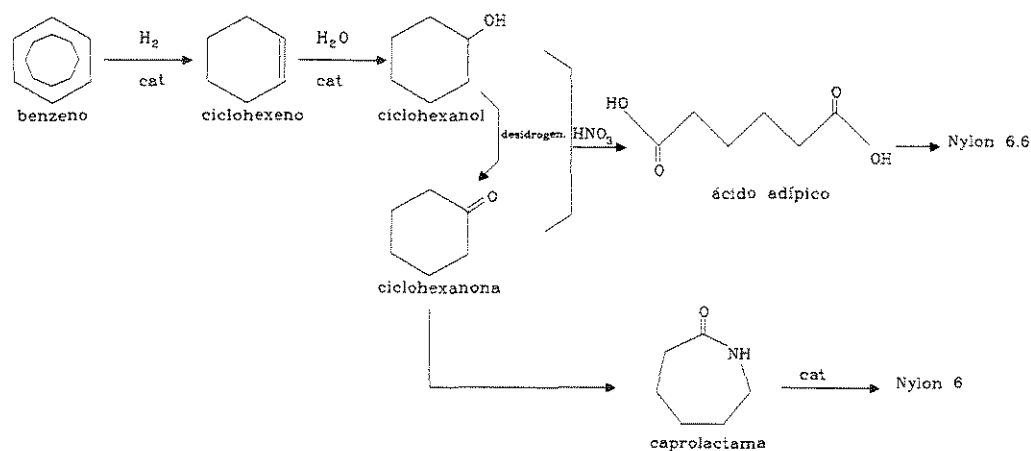
O processo de hidrogenação parcial do benzeno (Fig. 1.3.c) reúne vantagens dos dois processos descritos acima: matéria prima mais barata e produção de ciclohexanona em proporções desejadas. Nesse processo, ciclohexanol é obtido facilmente a partir da hidratação catalítica do ciclohexeno, seguindo-se então a rota descrita no caso anterior: desidrogenação a ciclohexanona (para a produção do Nylon 6) ou oxidação com ácido nítrico (para a produção de Nylon 6,6). No entanto, uma das desvantagens do processo é a formação de misturas de benzeno, ciclohexano e ciclohexeno de difícil separação. Dentre os três processos utilizados atualmente pela indústria, o processo via ciclohexano é responsável por 93% da produção de ácido adípico, enquanto que o processo via hidrogenação parcial do benzeno responde por cerca de 4% da mesma. As projeções atualmente feitas (1997) indicam que a oxidação do ciclohexano se manterá como principal rota para a produção do ácido adípico na próxima década. A última planta de ácido adípico da



(a) Oxidação do ciclohexano.



(b) Hidrogenação do fenol.



(c) Hidrogenação parcial do benzeno.

Figura 1.3 - Rotas industriais para a produção do Nylon (CARVALHO (1996)).

DuPont, construída no ano de 1994 em Singapura, escolheu o processo via ciclohexano - apesar das novas rotas emergentes para a produção de ácido adípico e de caprolactama a partir de butadieno, desenvolvidas recentemente pela BASF, DSM e DuPont.

1.1.4 - Natureza dos Catalisadores

Praticamente, a reação de hidrogenação do benzeno não ocorre na ausência de catalisador. No entanto, segundo SCHOENMAKER-STOLK *et al.* (1987), mesmo sob condições brandas, a reação ocorre em presença de uma série de metais de transição: todos os metais classicamente usados como catalisadores de hidrogenação conseguem hidrogenar o benzeno. As atividades para a reação seguem a ordem : Rh > Ru >> Pt >> Pd > Ni > Co (RYLANDER (1985)), sendo o rutênio o metal que apresenta melhor desempenho (maiores atividade e seletividade na produção de ciclohexeno) dentre todos os metais estudados. Desta forma, o rutênio é preferencialmente utilizado como principal elemento ativo no catalisador, sendo associado a outros metais promotores, como zinco (NAGAHARA e KONISHI (1986) e Y.-R. CHIN e C.-C. LEE (1988)), ferro (ODENBRAND e ANDERSON (1982)), níquel e cobalto (SCHOENMAKER-STOLK *et al.* (1987)).

Os catalisadores utilizados na reação parcial do benzeno podem ser mássicos ou suportados, sendo que os mássicos produzem os rendimentos mais altos em ciclohexeno. SOEDE *et al.* (1993) observaram que a taxa de hidrogenação do ciclohexeno é maior em casos de catalisadores à base de rutênio com microporos (Ru sobre zeólita-Y >> Ru sobre alumina > Ru mássico), o que pode explicar o maior rendimento em ciclohexeno para o caso do catalisador de rutênio mássico frente aos catalisadores suportados.

Além da composição do catalisador, como suporte e promotores, também a forma de sua preparação influencia o desempenho final na produção de ciclohexeno. Em trabalho recente, MIZUKAMI *et al.* (1993) demonstram as potencialidades dos catalisadores de Ru.Cu/SiO₂ preparados por sol-gel, frente aos preparados por impregnação. Os catali-

sadores preparados por impregnação necessitaram de envenenamento por aditivos corrosivos para a obtenção de alta seletividade em ciclohexeno, enquanto os catalisadores preparados por sol-gel apresentaram bons resultados mesmo na ausência de tais aditivos.

Tanto a atividade como a seletividade na produção de ciclohexeno são também influenciadas pela presença de modificadores no meio reacional (p. ex. FeSO_4 , FeCl_3 , TiCl_3 e oxigênio) (ODENBRAND e LUNDIN (1981)). No caso da adição de FeSO_4 ou TiCl_3 , o aumento da concentração do sal no meio reacional causa uma queda na taxa de reação, enquanto o rendimento em ciclohexeno aumenta até um determinado ponto. Este comportamento é atribuído principalmente ao bloqueio de sítios da superfície ativa. Com água no meio reacional, sabe-se que a presença desses sais diminui a solubilidade das espécies na fase aquosa e aumenta a hidrofobicidade do catalisador, colaborando para uma diminuição da atividade e um aumento do rendimento em ciclohexeno. STRUIJK *et al.* (1992) afirmam que a presença de sais de metais como sulfatos de zinco, cromo, ferro, cobalto e outros, associados à presença de água em meio reacional catalítico, é uma condição *sine qua non* para a obtenção de altos rendimentos em ciclohexeno na hidrogenação de benzeno com catalisadores de rutênio.

1.2 - Influência das Condições de Reação

1.2.1 - Temperatura de Reação

Um exemplo típico da influência da temperatura de reação sobre a taxa de reação e a seletividade em ciclohexeno é ilustrada pela Fig. 1.4 (STRUIJK *et al.* (1992)). A reação foi conduzida à pressão de 5,0 MPa de H_2 , com taxa de agitação de 1500 rpm, 200 mg de catalisador à base de rutênio, razão inicial benzeno/água de 2.67 e 3.5g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 75 cm^3 de água. Observa-se neste caso um aumento na taxa de reação de cerca de quatro vezes quando a temperatura passa de 323K para 423K. O aumento da taxa de reação, no entanto, acontece numa faixa limitada de temperatura, pois uma queda na taxa de

reação é verificada a 473K, provavelmente devido a uma rápida desativação do catalisador, conforme relatado também em outros trabalhos (ODENBRAND e LUNDIN (1980) e KUBICKA (1968)). Em geral, um ponto de máxima atividade é então esperado entre 450 e 470 K para o níquel, e em torno de 440 K para o rutênio.

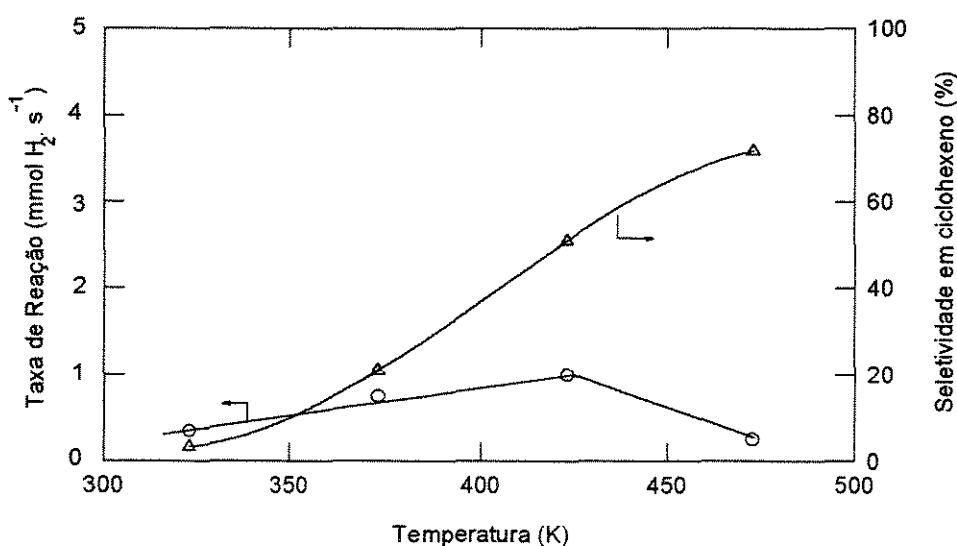


Figura 1.4 - Influência da temperatura de reação sobre a taxa de reação e a seletividade em ciclohexeno (STRUIJK *et al.* (1992)).

Enquanto o aumento da taxa de reação se dá numa faixa de temperatura limitada, a seletividade em ciclohexeno pode ser consideravelmente aumentada para uma faixa de temperatura mais ampla. Entre 323K e 473K, a seletividade passa respectivamente de 3.4% para 71.7%. Tal comportamento pode ser explicado a partir da equação 1.1, baseada no mecanismo de Horiuti-Polaniy para a taxa relativa de reação r' , relacionada com a seletividade em ciclohexeno ($S_{\text{ciclohexeno}}$) de acordo com:

$$S_{(\text{ciclohexeno})} = r' = \frac{I_{\text{des}} - I_{\text{ads}}}{I_{\text{H}}} \quad (1.2)$$

Para o sistema em questão, a adsorção do ciclohexeno na presença de água é praticamente nula (ver seção 1.4.2 e Fig. 1.14), logo: $r_{\text{ads}} \cong 0$.

Combinando-se as expressões da taxa de dessorção do ciclohexeno e da sua hidrogenação na superfície do rutênio na equação 1.2, obtemos :

$$S_{(\text{ciclohexeno})} = \frac{k_{\text{des}}}{k_{\text{H}} \cdot \theta_{\text{H}}^2} \cdot e^{\left(\frac{-(\Delta H^{\ddagger} - E_{\text{H}}^{\ddagger})}{R.T} \right)} \quad (1.3)$$

onde k_{des} é o fator pré-exponencial da taxa de dessorção, k_{H} é o fator pré-exponencial da taxa de hidrogenação, θ_{H} é a fração de recobrimento dos sítios de rutênio pelo hidrogênio, ΔH^{\ddagger} é a entalpia de dessorção e E_{H}^{\ddagger} é a energia de ativação da reação de hidrogenação do ciclohexeno.

Sabendo-se que a Energia de ativação da hidrogenação do ciclohexeno na superfície do catalisador é muito baixa e aproximadamente igual a zero, como comprovado através de experimentos (SCHOENMAKER-STOLK *et al.* (1987)), então tem-se que:

$$S_{(\text{ciclohexeno})} \cong \frac{k_{\text{des}}}{k_{\text{H}} \cdot \theta_{\text{H}}^2} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H^{\ddagger}}{R.T} \right)} \quad (1.4)$$

Com $(-\Delta H^{\ddagger})$ entre 25 e 45 kJ mol⁻¹, fica evidente pela equação 1.4 que o aumento da temperatura pode elevar consideravelmente a seletividade em ciclohexeno. No entanto, como consequência desta análise, para sistemas onde a adsorção de ciclohexeno não seja desprezível, o que pode acontecer em sistemas sem adição de água ou com catalisadores pouco hidrofílicos, a seletividade pode diminuir ou ter apenas variações de menor amplitude com o aumento da temperatura.

No trabalho de SOEDE *et al.* (1993), com adição de água ao meio reacional, a energia aparente de ativação calculada, E_{ap} , foi de 15±3 kJ mol⁻¹, enquanto ODENBRAND e LUNDIN (1980) encontraram valores de aproximadamente 22 kJ mol⁻¹. Os baixos valores de E_{ap} encontrados na literatura (variando de 29.3 a 49.8 kJ mol⁻¹) indicam um controle de transferência de massa no meio reacional dos sistemas estudados, provavelmente devido à presença de água e de sais em diferentes concentrações.

1.2.2 - Pressão de Hidrogênio

A pressão de hidrogênio afeta diretamente tanto a taxa de reação quanto a seletividade em ciclohexeno na hidrogenação catalítica do benzeno. A influência da pressão de hidrogênio sobre o comportamento do sistema reacional é ilustrada pela Fig. 1.5, onde pontos de máximo para a taxa de reação e rendimento máximo em ciclohexeno são observados (ODENBRAND e LUNDIN (1981)). Nesses ensaios foram utilizados 0.25 g de RuCl_3 hidratado, sem adição de sais promotores ao meio reacional, sendo a reação conduzida a 317 K na presença de água.

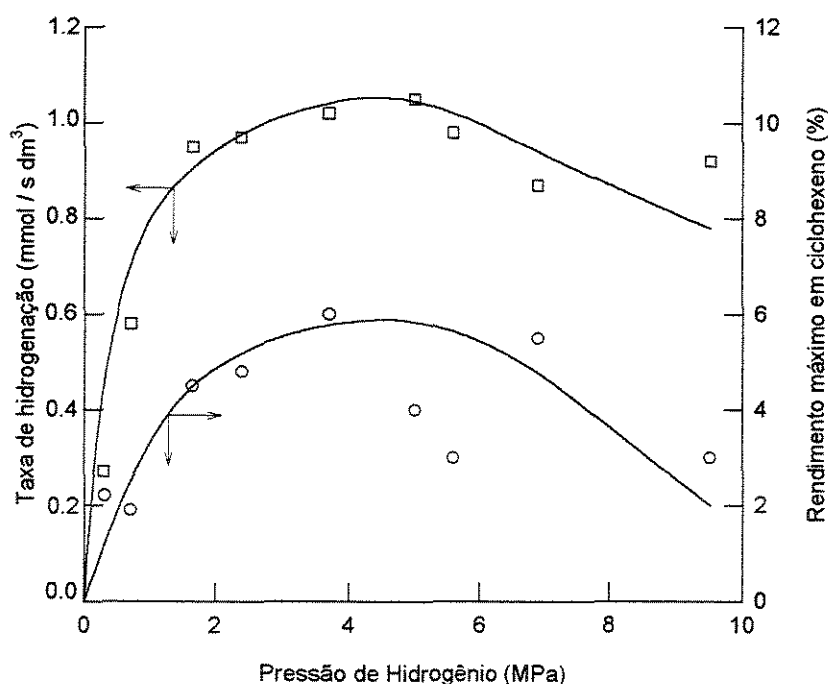


Figura 1.5 - Efeito da pressão de hidrogênio sobre a taxa de reação e a seletividade em ciclohexeno (ODENBRAND e LUNDIN (1981)).

Os efeitos da pressão observados foram explicados segundo o esquema reacional apresentado na Fig 1.6, onde uma molécula de benzeno pode reagir simultaneamente com três moléculas de hidrogênio (STAMICARBON (1965)). Considerando-se que as taxas

para cada etapa sejam dadas por diferentes funções (f_i) da pressão de hidrogênio (ODENBRAND e LUNDIN (1981)), podemos ter as expressões das taxas por:

$$f_1 = K_1 p_{H_2}^2 \quad (1.5.a)$$

$$f_2 = K_2 p_{H_2} \quad (1.5.b)$$

$$f_3 = K_3 p_{H_2}^3 \quad (1.5.c)$$

onde os K_i são constantes que independem da pressão.

A partir das equações (1.5.a), (1.5.b) e (1.5.c), podemos obter curvas tais como as da Fig. 1.5. Pelo modelo, a constante da etapa 3 teria menor valor que as constantes das etapas 1 e 2, de tal forma que a etapa 3 só ocorreria de maneira mais expressiva para pressões mais elevadas (superiores a 3 MPa), levando a uma diminuição da taxa de reação e do rendimento. A diminuição da taxa de reação, ocorre, neste caso, porque a adsorção de hidrogênio passa a prevalecer em sítios de reação, provocando uma restrição na concentração de benzeno na superfície ativa do catalisador.

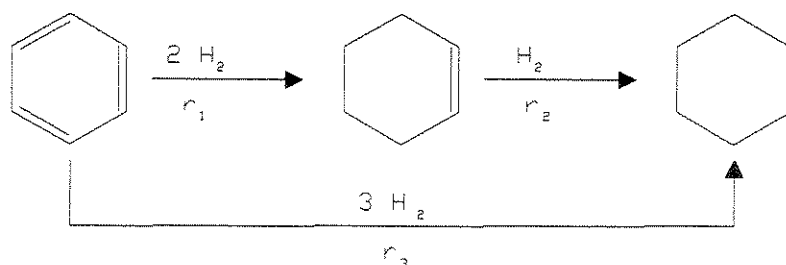


Figura 1.6 - Esquema reacional proposto para hidrogenação catalítica do benzeno sobre rutênio (ODENBRAND e LUNDIN (1981)).

Por sua vez, a seletividade em ciclohexeno não varia com a pressão, o que reforça a hipótese de que a etapa de hidrogenação do benzeno a ciclohexeno é de ordem zero para toda a faixa de pressão (JOHNSON e NOWACK (1975)) (ver item 2.3.3 - determinação dos parâmetros cinéticos de reação). ODENBRAND e LUNDIN (1981) encontraram seletividade de 10.5 ± 3.1 % em ciclohexeno para a reação, independentemente da pressão

empregada. YOSHIDA e AONUMA (1970), também observaram seletividade constante acima de 1 MPa. STRUIJK *et al.* (1992), justificando a ausência de efeito da pressão sobre a seletividade através da equação 1.4, apresentada anteriormente, pela consideração plausível de que θ_H é aproximadamente constante na faixa de pressões estudada.

1.2.3 - Taxa de Agitação

A velocidade de agitação influencia o rendimento em ciclohexeno bem como a taxa de reação, uma vez que interfere diretamente nas etapas de transferência de massa envolvidas no processo de hidrogenação catalítica do benzeno. Em geral, as hidrogenações catalíticas em fase líquida estão sujeitas a limitações de transferência de massa e, no caso específico da reação de hidrogenação do benzeno, tais limitações são acentuadas quando água é adicionada ao meio reacional para obtenção de rendimentos mais altos em ciclohexeno. Neste caso tem-se a presença de quatro fases no meio reacional: uma gasosa, uma sólida e duas fases líquidas. Dentre as etapas de transferência de massa do hidrogênio presente na fase gasosa até a superfície do catalisador, a etapa controlante parece ser a difusão através do filme entre as fases líquida e gasosa ODENBRAND e LUNDIN (1980). A função primária da agitação é, portanto, a de aumentar as áreas interfaciais gás-líquido e líquido-líquido, aumentando desta forma a taxa de transferência de massa do hidrogênio e do benzeno para a superfície do catalisador. A Fig. 1.7 ilustra o efeito da velocidade de agitação sobre a taxa de reação, em estudo realizado por STRUIJK *et al.* (1992). Para o caso específico, com uma agitação abaixo de 1000 rpm ocorre um aumento acentuado na taxa de reação, mas acima de 1000 rpm a taxa cresce gradualmente. Com mais de 2000 rpm, foi observado que o catalisador começou a sofrer desgaste e adesão às paredes internas do vaso reator, sendo que para 1500 rpm obteve-se um rendimento ótimo em ciclohexeno. Tais valores, no entanto, são ilustrativos e válidos apenas para o caso apresentado, uma vez que os pontos de ótimo são funções de uma série de variáveis como, por exemplo, o diâmetro da partícula do catalisador e sua porosidade.

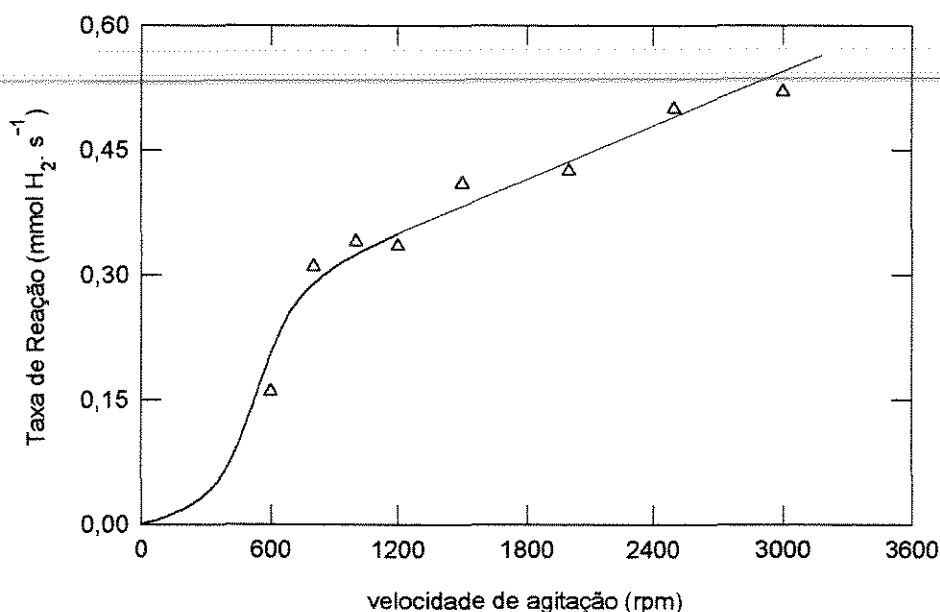


Figura 1.7 - Influência da velocidade de agitação sobre a taxa de hidrogenação catalítica do benzeno (STRUIJK *et al.* (1992)).

1.3 - Catalisadores à Base de Rutênio para a Hidrogenação Parcial de Benzeno

1.3.1 - O Suporte

Diversas publicações evidenciam o melhor desempenho dos catalisadores mássicos na produção de ciclohexeno, com maiores rendimentos e atividade (SOEDE *et al.* (1993), NAGAHARA e KONISHI (1986), ODENBRAND e ANDERSON (1982) e DON e SCHOLTEN (1981)). Contudo, estudos continuam a ser realizados para o desenvolvimento de catalisadores suportados, visando principalmente diminuir o seu custo e explorar as potencialidades de possíveis interações metal-suporte. Neste sentido, vários tipos de suporte têm sido utilizados como objeto de pesquisa, tais como Al₂O₃ (HARTOG (1968)) e VINIEGRA *et al.* (1988)), SiO₂ (SCHOENMAKER-STOLK *et al.* (1987) e KOOPMAN *et al.* (1981)), carvão ativo (HARTOG e ZWIETERING (1963) e KOOPMAN *et al.*

(1981)), óxidos da série dos Lantanídeos (MITSUI e FUKUOKA (1987) e Y.-R. CHIN e C.-C. LEE (1988)) e de outros metais, ou até mesmo polímeros (HRONEC *et al.* (1996)).

SOEDE *et al.* (1993) concluíram, em publicação sobre efeito do suporte na hidrogenação parcial do benzeno, que suportes constituídos de microporos são inadequados para a produção de ciclohexeno, uma vez que aí se verifica um aumento na reação indesejável de desproporcionamento da cicloolefina. A partir desta premissa, os catalisadores mássicos devem levar a rendimentos mais elevados em ciclohexeno que, por exemplo, os suportados em alumina, e estes, por sua vez, seriam mais seletivos em ciclohexeno que os catalisadores suportados em zeólitas. Em seu trabalho, Soede encontrou o dobro de rendimento para reações conduzidas com catalisadores mássicos, o que sugere um sistema catalítico macroporoso com alta dispersão do metal, para a otimização do rendimento em ciclohexeno no caso de catalisadores suportados.

Outro fator importante envolvendo o suporte do catalisador está ligado à adição de água ao sistema reacional. Neste caso é fundamental que o catalisador utilizado tenha características hidrofílicas, para que ocorra a formação de um filme aquoso entre a fase orgânica e a superfície do catalisador (ver tópico 1.4.2). Notadamente, altos rendimentos em ciclohexeno têm sido observados utilizando-se rutênio suportado em óxidos porosos hidrofílicos, tais como sílica e alumina (STRUIJK *et al.* (1992)) .

A interação entre o suporte e o metal disperso também pode influenciar fortemente as propriedades catalíticas e adsorptivas do catalisador, não sendo função apenas da natureza dos compostos envolvidos, mas também do método empregado para suportar o metal (MIZUKAMI *et al.* (1993)). Trabalhos recentes têm mostrado que a Titânia, objeto do presente estudo, tem uma influência significativa nas propriedades adsorptivas de vários componentes metálicos, quando estes estão dispersos sobre sua superfície. No caso de Níquel suportado em TiO_2 , foi notado um grande aumento na atividade e uma significativa mudança na seletividade específica da reação de hidrogenação do CO. Este comportamento tem sido atribuído a uma forte interação metal-suporte (SMSI), que também se

aplicaria ao rutênio suportado em TiO_2 (TAUSTER *et al.* (1978)). Existem várias origens possíveis para esta interação, que incluem estabilização de faces do cristal metálico e transferência de elétrons entre as partículas metálicas e do suporte. As mudanças na atividade catalítica do Ru/TiO_2 , por exemplo, foram explicadas por VANNICE e GARTEN (1980) da seguinte maneira: quando o catalisador é reduzido a temperaturas elevadas, sítios receptores de elétrons são criados no TiO_2 , uma vez que a presença de um metal do grupo VIII pode catalisar a redução de TiO_2 para Ti_4O_7 . Assim, é possível que tais sítios diferenciados possam interagir com o metal disperso no suporte, reduzindo a concentração de elétrons “d” nos cristalitos metálicos. HALLER e RESASCO (1989) consideram a ocorrência do efeito SMSI somente na interface do suporte com o metal, que serviria como força motriz para a migração de átomos metálicos do suporte de óxido redutível para a superfície das partículas do metal ativo, especialmente quando o catalisador é reduzido a temperaturas da ordem de 773 K. Tal efeito é denominado pelos autores como “decoração” das partículas do metal ativo.

A acentuada influência da titânia sobre o metal disperso é acompanhada por uma diminuição do H_2 quimissorvido no catalisador, especialmente com o aumento da temperatura de pré-redução do catalisador. Como evidenciado através de análises de microscopia eletrônica e de difração de raios-X (VANNICE e GARTEN (1980) e TAUSTER *et al.* (1978)), a diminuição do poder adsorptivo de hidrogênio não é devida à sinterização do material mas, provavelmente, a uma forte interação entre suporte e metal. Este efeito é observado para partículas grandes ($\sim 50 \text{ \AA}$), assim como para partículas pequenas ($\sim 20 \text{ \AA}$), tornando-se mais evidente no caso de redução do catalisador a 773K (500 °C). Para tal temperatura, as análises revelam quimissorção zero de H_2 no catalisador, que apesar disso apresenta atividade catalítica de hidrogenação e desidrogenação em várias reações.

1.3.2 - Promotores Metálicos

A adição de metais promotores aos catalisadores de rutênio tem por objetivo aumentar sua seletividade em ciclohexeno a partir da hidrogenação do benzeno. O efeito da

adição de metais do grupo VIII, IB e IIB tem sido pesquisado ao longo dos últimos anos, com o objetivo de aumentar a seletividade do rutênio na produção de cicloolefinas em geral. Para tanto, diversos elementos foram utilizados na preparação de catalisadores bi-metálicos, como Zn (CARVALHO (1996), NAGAHARA e KONISHI (1986)¹⁶, MATSUNAGA *et al.* (1988)), Fe (Y.-R. CHIN e C.-C. LEE (1988), ODENBRAND e ANDERSON (1982)), Cu (NIWA *et al.* (1986)), Ni (JOHNSON e NOWACK (1975)), Co (JOHNSON e NOWACK (1975)), Ti (ODENBRAND e LUNDIN (1981)) e Au (MCDUFFIE (1979)), dentre outros.

CARVALHO *et al.* (1996) estudaram a adição de zinco em catalisadores de rutênio suportados em alumina. As reações foram conduzidas a 140°C e 5,0 MPa de H₂, com 100 mg catalisador para 100 ml de meio reacional. Para uma fração atômica de zinco entre 5 e 15%, verificou-se uma redução mais fácil do rutênio, acompanhada por um aumento no rendimento máximo em ciclohexeno de cerca de 25% (Fig. 1.8). Para teores maiores de zinco, o rendimento máximo diminuiu continuamente, até que nenhuma ciclo-olefina foi produzida, no caso do catalisador contendo apenas zinco.

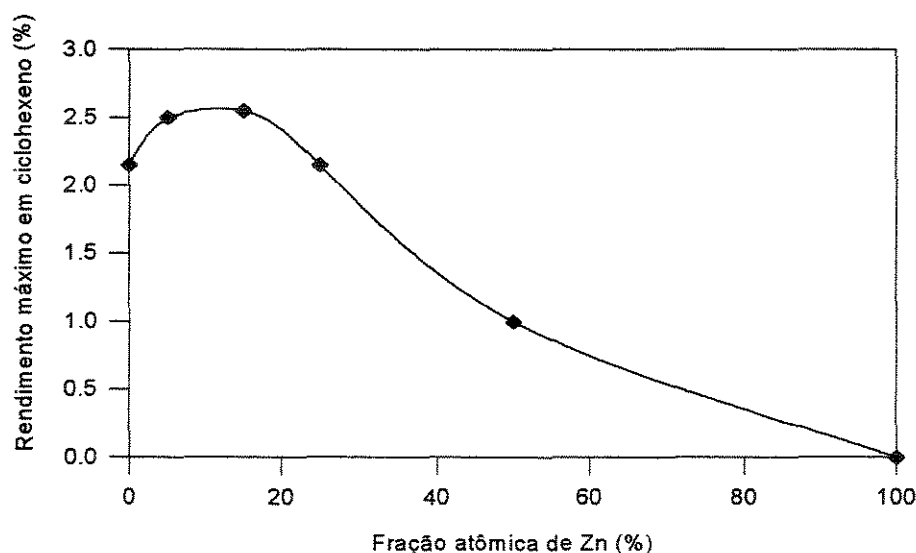


Figura 1.8 - Efeito do teor de Zn em catalisadores de Ru sobre o rendimento máximo em ciclohexeno (CARVALHO *et al.* (1996)).

Em estudo recente, RICHARD *et al.* (1996) estudaram o efeito da adição de Fe, Co, Ni, Cu e Zn em catalisadores à base de rutênio (relação atômica Ru:M = 9:1), empregados para a hidrogenação parcial do tolueno. Os maiores rendimentos em 1-metilciclohexeno foram obtidos no caso da adição de Fe e Zn, que também se revelaram os promotores mais eficazes para a obtenção de 3 e 4-metilciclohexeno (Fig. 1.9). Cabe ressaltar que os maiores rendimentos ocorrem para os catalisadores mais ativos (Fig. 1.10) o que, segundo os autores, sugere que o ganho em rendimento não é devido ao envenenamento do rutênio pelo segundo metal.

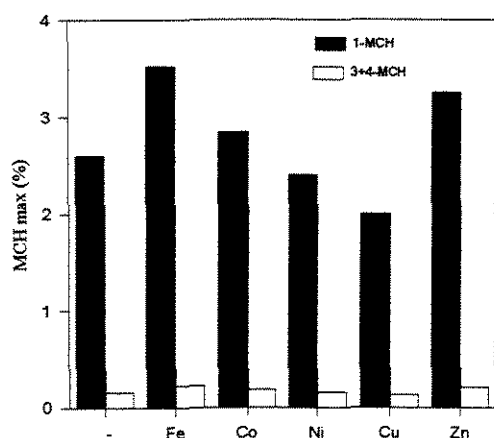


Fig. 1.9 - Efeito do aditivo sobre o rendimento máximo em Metil - Ciclohexeno na Hidrogenação do tolueno com catalisadores de Ru (RICHARD *et al.* (1996)).

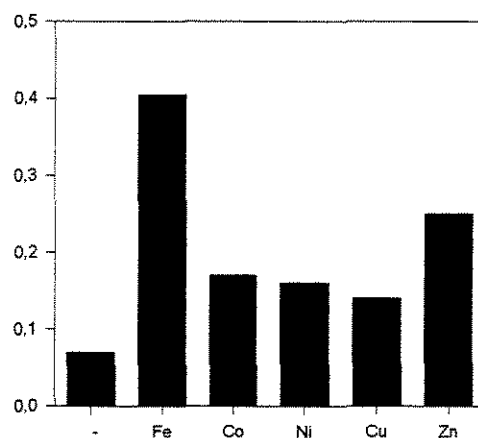


Fig. 1.10 - Efeito do aditivo sobre a taxa inicial de hidrogenação do tolueno com catalisadores de Ru (RICHARD *et al.* (1996))

Com base nos resultados obtidos, os autores encontram uma correlação entre o rendimento máximo em metilciclohexeno e a afinidade eletrônica dos metais adicionados aos catalisadores. Como pode ser observado na tabela 1.1, os metais de menor afinidade eletrônica (Zn e Fe) conduziram aos melhores catalisadores para a hidrogenação parcial do tolueno.

Tabela 1.1 - Correlação entre afinidade eletrônica e rendimento em metilciclohexeno em sistemas catalíticos bimetálicos RICHARD *et al.* (1996).

Metal	Rend. máx. em metilciclohexeno (%)	Afinidade eletrônica (kJ.mol ⁻¹)
Ru	2.6	101.3
Fe	3.5	15.7
Co	2.8	63.8
Ni	2.4	111.5
Cu	2.0	118.5
Zn	3.3	< 0

1.3.3 -Sais Precursores

Os sais precursores empregados na preparação de catalisadores à base de rutênio influenciam a seletividade e a atividade na hidrogenação parcial do benzeno. De uma forma geral, catalisadores preparados a partir de RuCl₃ apresentam-se mais seletivos com relação ao caso de precursores não-clorados (MILONE *et al.* (1996), SHIFLETT e DUMESIC (1981)). Os resultados apresentados na tabela 1.2 (MILONE *et al.* (1996)) revelam que para um mesmo precursor, o tamanho de partícula metálica praticamente não altera a seletividade em ciclohexeno. No entanto, a seletividade na ciclo-olefina depende da natureza do precursor utilizado na preparação das amostras: a seletividade em ciclohexeno é maior para os catalisadores preparados a partir de Ru.Cl₃, com relação ao caso daqueles preparados com Ru(acac)₃ ou Ru(NO)(NO₃)₃. No trabalho de SHIFLETT e DUMESIC (1981), os catalisadores à base de rutênio preparados a partir de precursores clorados também mostraram um desempenho superior na síntese de amônia.

Tabela 1.2 - Efeitos da natureza dos sais precursores sobre as propriedades de catalisadores à base de Ru (MILONE *et al.* (1996)).

Precursor	% Ru	d(nm)	Seletividade C ₆ H ₁₀ (%)
RuCl ₃	0.5	7.1	16
RuCl ₃	1	4.8	15
RuCl ₃	2	7.4	16
RuCl ₃	4	8.4	17
RuCl ₃	10	13.2	18
Ru(acac) ₃	1	1.6	10
Ru(acac) ₃	2.5	3.0	8
Ru(acac) ₃	4	5.4	11
Ru(NO)(NO ₃) ₃	1	5.8	6
Ru(NO)(NO ₃) ₃	2.5	5.8	6
Ru(NO)(NO ₃) ₃	4	5.2	7
Ru(NO)(NO ₃) ₃	20	7.0	8

Não se sabe exatamente qual é o papel do cloro remanescente nos catalisadores de rutênio, mas aparentemente espécies Cl⁻ são retidas na interface suporte-rutênio ou na própria partícula metálica de rutênio. Estudos de XPS/SIMS mostraram que o rutênio não suportado retém quantidades importantes de cloreto, mesmo depois da redução do RuCl₃ à forma metálica (SHIFLETT e DUMESIC (1981)). Existem algumas hipóteses para explicar o aumento da seletividade em ciclohexeno na presença do cloro residual (MILONE *et al.* (1996)). Dentre elas, as principais propõem que íons de cloro remanescentes:

1. ocupam os sítios de rutênio com mais alta energia, restando sítios onde a dessorção de ciclohexeno seria mais fácil;

2. modificam o estado eletrônico de sítios de rutênio, favorecendo a formação de espécies $\text{Ru}^{(\delta+)}$, o que evitaria a hidrogenação direta de benzeno a ciclohexano;

3. aumentam a hidrofiliabilidade do catalisador, por interação com o hidrogênio da água, favorecendo a formação da camada de água sobre o catalisador, o que tende a aumentar a dessorção de ciclohexeno e consequentemente o rendimento.

1.3.4 - Influência da Massa de Catalisador

A grande maioria dos estudos mostra que, para a hidrogenação catalítica do benzeno em regime cinético, a taxa de reação aumenta linearmente com a massa de catalisador (ODENBRAND e LUNDIN (1980)). A reta obtida, no entanto, não cruza a origem dos eixos, conforme se observa na Fig.1.11 (MERTZWEILLER *et al.* (1993)), provavelmente devido ao envenenamento de parte do catalisador pelas impurezas presentes no meio reacional (D. GOUPIL (1986)).

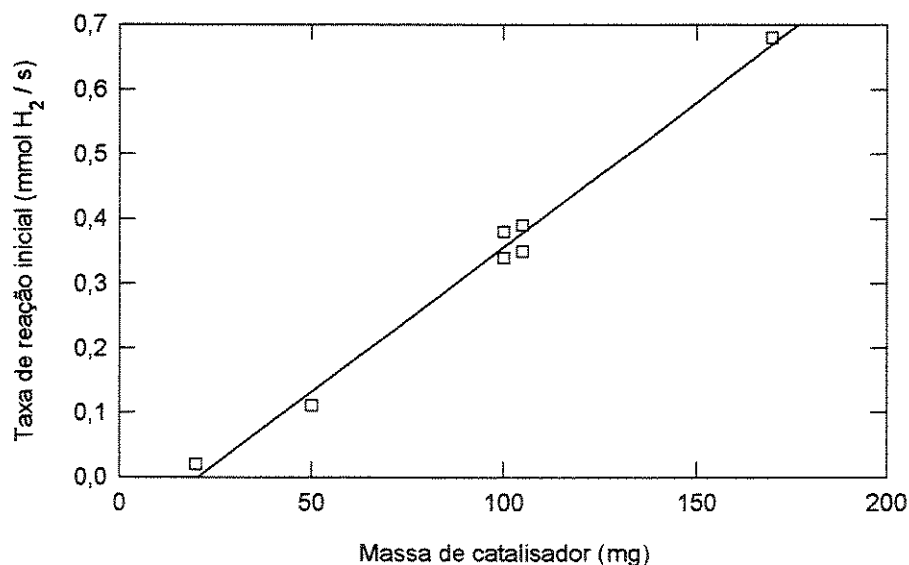


Figura 1.11- Efeito da massa de catalisador sobre a taxa inicial de hidrogenação do benzeno (MERTZWEILLER *et al.* (1993)).

Em regime difusional, o aumento da massa de catalisador pode provocar um aumento sensível no rendimento em ciclohexeno (ODENBRAND e LUNDIN (1980)). A explicação para tal fenômeno é baseada no fato de que com o aumento da carga de catalisador, a taxa de reação por unidade de massa catalítica é menor, diminuindo o gradiente interno dos substratos e, desta forma, o controle difusional da reação. Portanto, para reações catalíticas em regime cinético, o rendimento em ciclohexeno independe da massa de catalisador utilizada.

1.3.5 - Ativação do Catalisador

As condições de ativação do catalisador são fundamentais para o seu desempenho na hidrogenação catalítica do benzeno. A ativação do catalisador, através da redução dos precursores dos metais ativos numa etapa imediatamente anterior à reação, pode ser considerada uma fase da preparação do catalisador. Alterações na temperatura de ativação do catalisador pode levar a variações significativas no rendimento em ciclohexeno e na taxa da reação. ZHANABAEV *et al.* (1991) publicaram os resultados de um estudo do efeito da temperatura de ativação sobre o desempenho de catalisadores de rutênio na hidrogenação do benzeno. Nesse trabalho, a temperatura de reação foi mantida constante (433 K) e a proporção molar de água:benzeno empregada foi de 1:1, para uma pressão de 4 MPa de H_2 . Um rendimento máximo em ciclohexeno foi obtido para a temperatura de ativação de 473K, acima da qual o rendimento começa diminuir. No entanto, a taxa de formação de ciclohexeno atinge seu ponto máximo para a temperatura de ativação de 520K, conforme Fig. 1.12. Um comportamento semelhante foi encontrado por ODENBRAND e LUNDIN (1981), para o sistema catalítico em outras condições reacionais.

Considerando que a temperatura de Tamman do rutênio é bastante alta, em torno de 817 K (STRUIJK *et al.* (1992)), os autores concluíram que a queda na taxa de formação de ciclohexeno não pode ser devida à sinterização, associando-a então ao aumento da fração de espécies reduzidas de rutênio (MILONE *et al.* (1996)).

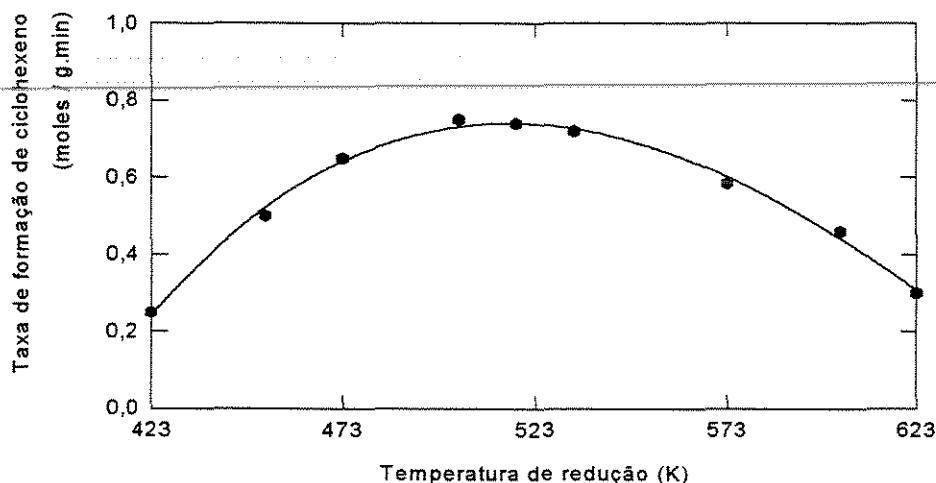


Figura 1.12 - Efeito da temperatura de redução dos catalisadores à base de rutênio sobre a taxa de formação de ciclohexeno (ZHANABAEV *et al.* (1991)).

O tempo e a temperatura de calcinação, bem como a de redução, têm grande influência na ativação do catalisador, especialmente no caso em que precursores clorados são utilizados (item 1.3.3), pois a presença de cloro intervém na retenção de espécies e na redução do metal ativo sobre a superfície do catalisador (SHIFLETT e DUMESIC (1981), NUNES e ALMEIDA (1990)).

MERTZWEILLER *et al.* (1993) observaram que o tempo de ativação “in situ” para os catalisadores à base de rutênio afeta sua atividade inicial e seletividade na hidrogenação parcial do benzeno. Este efeito varia de acordo com o sistema utilizado, por exemplo com o par solvente-suporte considerado, mas, em geral, um tempo de ativação de uma hora se mostrou suficiente para a estabilização do sistema catalítico.

1.4 Natureza do Meio Reacional

1.4.1 - Solventes Orgânicos

Grande parte dos trabalhos realizados sobre a hidrogenação parcial do benzeno (STRUIJK et al. (1992), ODENBRAND e LUNDIN (1980), MIZUKAMI et al. (1993), ODENBRAND e LUNDIN (1981), STRUIJK et al. (1992)) não utilizaram solventes orgânicos no meio reacional. Contudo, sabe-se que solventes orgânicos podem influenciar positivamente a seletividade em ciclohexeno e também a taxa da reação, como divulgado na literatura (ZHANABAEV et al. (1991), MERTZWEILLER et al. (1993)). Por exemplo, na patente da STAMICARBON (1965) relata-se que a adição de 5 a 50% de um álcool alifático ao meio aumentou o rendimento em ciclohexeno de 0,18% para 2,2%. A presença do solvente, neste caso, pode ter facilitado a dessorção do ciclohexeno da superfície do catalisador, aumentando o rendimento da reação.

O efeito do solvente sobre a seletividade e a taxa de reação, no entanto, depende da natureza do suporte utilizado na reação catalítica. No trabalho de MERTZWEILLER et al. (1993), o emprego de metilciclohexano como solvente mostrou resultados melhores (maior seletividade em ciclohexeno e maior taxa de reação) que os álcoois isopropanol e octanol, quando o suporte empregado foi a alumina ou o carvão.

Outra vantagem a destacar, sobre o emprego de solvente, é a possibilidade de um controle mais eficaz do consumo do reagente ao longo dos testes reacionais.

1.4.2 - Adição de Água

A presença de água no meio reacional é condição necessária para a obtenção de altos rendimentos em ciclohexeno, através da hidrogenação catalítica do benzeno. Desde 1975, após a publicação do trabalho de JOHNSON e NOWACK, inúmeros trabalhos têm ratificado tal condição. Com a adição de água, o grau de complexidade do sistema aumen-

ta de modo significativo : tem-se duas fases líquidas e a transferência de massa é fortemente afetada (Fig. 1.13), uma vez que o benzeno e o hidrogênio têm que atravessar a camada de água que envolve as partículas de catalisador (Fig 1.13.a), para então reagirem sobre os sítios ativos (Fig. 1.13.b-e).

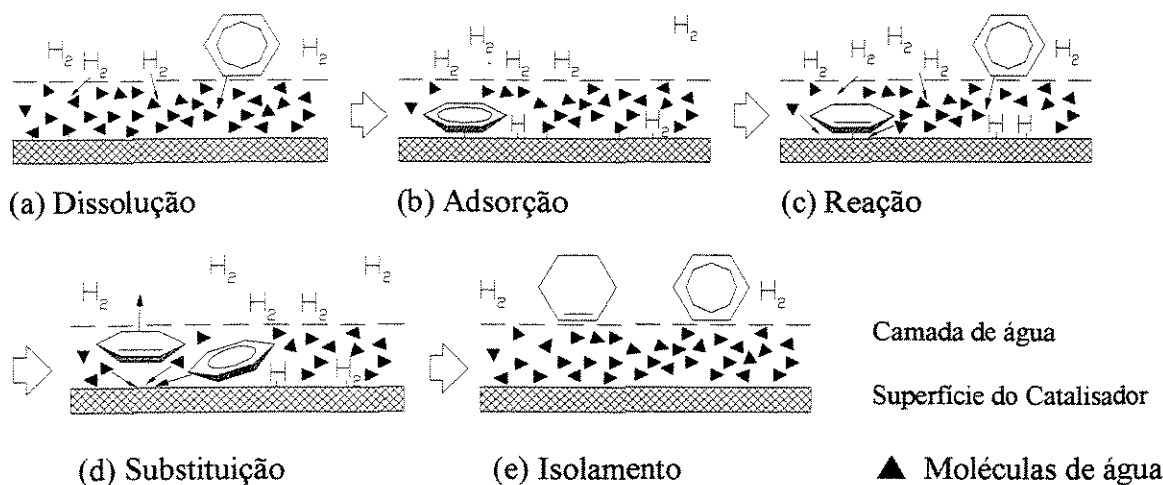


Figura 1.13 - Esquema para a formação do ciclohexeno na presença de água (MIZUKAMI et al. (1993)).

Aspectos físicos e químicos têm sido propostos para explicar o forte aumento na seletividade em ciclohexeno com a presença de água no meio reacional. Dentre os fatores físicos, está a menor solubilidade do ciclohexeno em água frente ao benzeno (Fig. 1.14), o que leva a uma diminuição da quantidade de ciclohexeno nas proximidades da superfície do catalisador, com consequências diretas nas taxas de produção e consumo do intermediário. Altas temperaturas e pressões, da ordem de 170-190°C e 6,0-8,0 MPa respectivamente, são condições ótimas para a produção de ciclohexeno, e também para favorecer o aumento da concentração relativa de benzeno na camada aquosa (MIZUKAMI et al. (1993)).

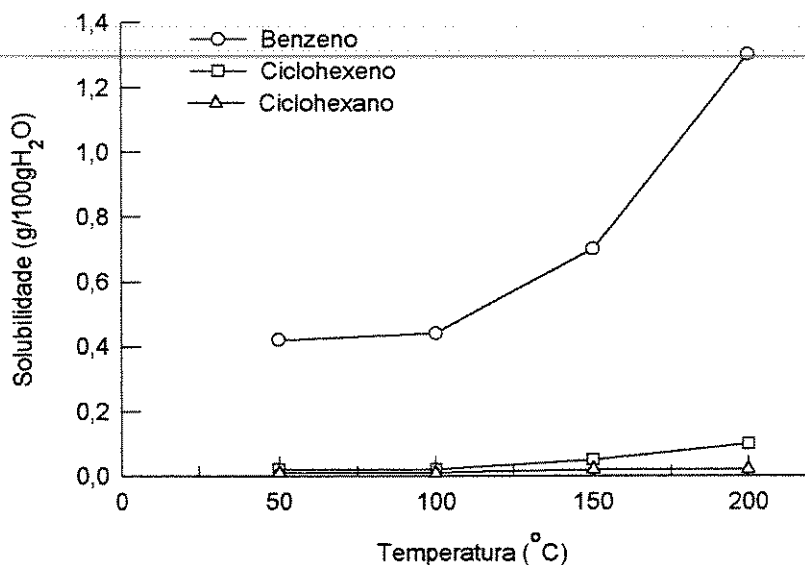


Figura 1.14 - Solubilidade em água das espécies envolvidas na hidrogenação do benzeno (MIZUKAMI et al. (1993)).

Desta forma, o papel principal da água é o de expelir o ciclohexeno formado da superfície do catalisador, evitando, assim, sua hidrogenação indesejada a ciclohexano (MIZUKAMI et al. (1993), STRUIJK et al. (1992)). Do ponto de vista químico, ZHANABAEV et al. (1991) afirmam que o papel da água em meio reacional envolve a estabilização de duas espécies de rutênio, Ru^0 e $\text{Ru}^{\delta+}$, através da interação oxidativa entre a água e o rutênio metálico em meio redutor. Apesar de secundário, o papel químico da água não deve ser desprezado, pois testes anteriores na presença de álcoois alifáticos de C1 a C4 já demonstravam bons resultados, especialmente no caso do metanol (HARTOG (1968)). DON e SCHOLTEN (1981), em trabalho posterior, analisaram o caso da presença de água em meio gasoso, referindo-se a ela como o "álcool mais simples". Nos ensaios a 298 K, os autores obtiveram um aumento de seletividade de zero, na ausência de água, para 16% com a introdução de benzeno saturado com água. Os bons resultados de seletividade em ciclohexeno não foram atribuídos a nenhum tipo de efeito ligante da água com

o rutênio, mas à interação de forças na superfície do metal, que podem expelir o ciclohexeno formado para fora da superfície do catalisador. Curiosamente, sob as condições dos experimentos desse trabalho, não ocorreu o aumento de seletividade na presença de água para o caso de catalisadores à base de platina.

Uma consequência direta do papel da água é que, para obter alta seletividade em ciclohexeno, as partículas do catalisador precisam estar envolvidas por uma camada de água, não somente para promover a dessorção do ciclohexeno como também para evitar a sua adsorção (Fig. 1.15). Para tanto, é importante o caráter hidrofílico do catalisador, por si só, ou forçado pela adição de promotores ao meio reacional. Assim, procura-se utilizar suportes hidrofílicos para o rutênio, bem como tamanhos reduzidos de partículas, de modo a facilitar o envolvimento do catalisador pela água. Da mesma forma, são importantes a proporção volumétrica entre a água e o meio orgânico, e a adição de sais promotores que façam a "ponte" entre o catalisador e o meio aquoso.

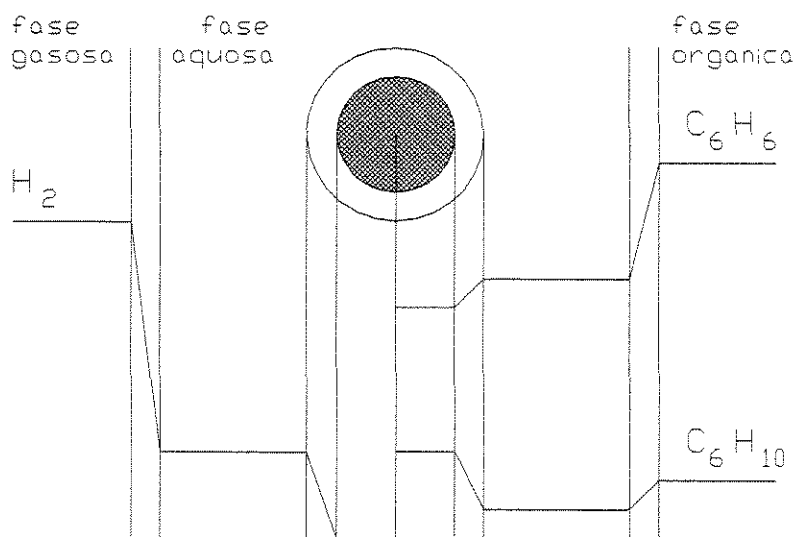


Figura 1.15 - Perfis de concentração do hidrogênio, do benzeno e do ciclohexeno durante hidrogenação catalítica do benzeno em presença de água (STRUIJK et al. (1992)).

1.4.3 - Presença de Aditivos

Apesar da presença da água ser necessária para a obtenção de altos rendimentos em ciclohexeno, a adição de sais e outros modificadores da reação é uma condição extremamente importante, no sentido de dar um segundo salto de seletividade. Desta forma, a presença de aditivos no meio reacional, tais como sais (STRUIJK et al. (1992), ZHANABAEV et al. (1991)), NaOH (ODENBRAND e LUNDIN (1980)) ou compostos contendo grupamentos amina ou hidroxila (STRUIJK e SCHOLTEN (1992)), pode ter um papel importante na reação.

A adição de sais de metal ao sistema catalítico de hidrogenação do benzeno, geralmente leva a um aumento na seletividade com uma diminuição da taxa de reação (STRUIJK et al. (1992) e ZHANABAEV et al. (1991)). A queda na taxa de reação deve estar relacionada com a adsorção específica de cátions dos sais, e à sua capacidade de remover o hidrogênio quimissorvido da superfície do catalisador. O ânion do sal, no entanto, tem um efeito muito mais pronunciado na seletividade do catalisador do que o próprio cátion. Por exemplo, a adição dos sais KCl, KBr e KI, levam a rendimentos em ciclohexeno de 20,0, 14,0 e 3,0%, respectivamente, enquanto que com a adição dos íons Li^+ , Na^+ , K^+ e Cs^+ (com ânion Cl^-), o rendimento máximo permanece constante em torno de 20%. Isto acontece, provavelmente, devido à estabilidade que os cátions alcalinos alcançam quando hidratados, compensando sua carga positiva com o par de elétrons desemparelhados do oxigênio da molécula de água (ZHANABAEV et al. (1991)).

A função primária do sal adicionado parece ser a de aumentar a hidrofiliabilidade do catalisador, o que está diretamente relacionado com o aumento da camada de água que envolve a superfície do catalisador (ver Fig. 1.15). Existem, ainda, algumas indicações de que a função secundária da adição de sais seria a de moderar a atividade intrínseca do catalisador de rutênio, talvez pelo recobrimento dos sítios mais ativos.

Para esclarecer as funções dos sais na hidrogenação do benzeno em presença de água, STRUIJK et al. (1992) estudaram um grande número de compostos com diferentes

graus de adsorção em rutênio. Alguns sais de metais adicionados como sulfato de cobre(II), cloreto de estanho(II) e nitrato de chumbo(II), funcionam como fortes venenos do catalisador. Esses íons metálicos possuem potenciais de redução fracamente negativos, ou positivo no caso do cobre, sofrendo redução no meio reacional e depositando-se sobre a superfície do catalisador, o que conduz a um completo bloqueio dos sítios ativos do rutênio. Desta forma, fica claro que se deve evitar a aplicação de íons metálicos de fácil redução como modificadores da reação. Por outro lado, a adição de grandes quantidades de sais ao meio também causa bloqueio dos sítios ativos do rutênio, dependendo do grau de adsorção do íon metálico pelo rutênio. Por exemplo, a adsorção do cádmio pelo rutênio é tão forte que, mesmo em concentrações muito baixas, praticamente todo o metal é adsorvido na superfície do catalisador. O Fe, por sua vez, pode ser aplicado numa faixa de concentração mais ampla, uma vez que sua adsorção em rutênio é fraca. Todos os íons metálicos adicionados têm, pois, sua faixa própria de concentração ótima, que tende a ser maior em casos de íons metálicos com menor grau de adsorção pelo rutênio.

1.5 - Conclusões Parciais

O rutênio é o metal que apresenta as maiores atividade e seletividade na produção de ciclohexeno pela reação de hidrogenação do benzeno. Para essa reação, o rutênio mássico é citado na literatura como o catalisador de melhor desempenho, enquanto dentre os catalisadores suportados, os macroporosos são os que apresentam os melhores resultados na produção de ciclohexeno.

Para aumentar a taxa de formação do ciclohexeno, frequentemente adiciona-se água ao meio reacional. Neste caso, o caráter hidrofílico do catalisador, relacionado à natureza do suporte empregado, é uma propriedade desejável. Contudo, ensaios conduzidos na ausência de água são interessantes, na medida que permitem avaliar efeitos de natureza química (interação metal-promotor ou metal-suporte), induzidos pelas modificações na

formulação dos catalisadores. A presença de aditivos no meio reacional, por sua vez, pode aumentar a hidrofilicidade do catalisador, aumentando a taxa de dessorção do ciclohexeno formado. No entanto, os aditivos tornam o sistema ainda mais complexo, tanto do ponto de vista do presente estudo, quanto do da separação dos produtos num processo industrial. Desta forma, é preferível o desenvolvimento de catalisadores hidrofílicos, com promotores incorporados à sua formulação.

A literatura indica que quanto menor a afinidade eletrônica de um elemento promotor, maior será a seletividade no produto de hidrogenação parcial com sistemas catalíticos à base de rutênio. Portanto, o Ti aparece como sendo um elemento promissor, seja através do seu emprego como promotor, seja como suporte para catalisadores à base de rutênio.

Quanto aos precursores empregados para a preparação de catalisadores de rutênio, aqueles à base de cloro são mencionados na literatura como sendo os que conduzem à obtenção de maior seletividade em ciclohexeno, apesar do papel deste ânion não estar bem esclarecido. Portanto, uma análise estimativa do teor de cloro residual nos catalisadores pode contribuir para uma melhor compreensão dos fenômenos observados.

As condições de reação, dentre outras, afetam de forma marcante o desempenho catalítico na hidrogenação de interesse, conforme exposto nesta revisão bibliográfica. Assim, para o presente trabalho, optou-se por adotar condições padronizadas, através dos estudos precedentes realizados no nosso laboratório (MERTZWEILLER *et al.* (1994) e CARVALHO (1996)).

Capítulo 2

Métodos Experimentais

2.1 - Formulação e Preparação dos Catalisadores

A formulação dos catalisadores preparados é apresentada na Tab.2.1, tendo-se basicamente duas séries de sólidos: a de rutênio suportado em titânia (TiO_2), reduzidos a diferentes temperaturas, e a de rutênio suportado em alumina (Al_2O_3), com variados teores de Ti. Para os catalisadores da série Ru/ TiO_2 a fração nominal em peso de rutênio é de 5%, assim como no caso do catalisador Ru/ Al_2O_3 , que serviu de ponto de partida para a preparação dos sólidos aditivados com titânio.

Tabela 2.1 - Formulação dos catalisadores preparados.

Série Ru/ TiO_2		Série Ru/ Al_2O_3	
Catalisador	T. de Redução (°C)	Catalisador	Fração nominal em peso de Ti (%)
Ru/ TiO_2	n.r.	Ru/ Al_2O_3	0,0
Ru/ TiO_2 R150	150	Ru.Ti/ Al_2O_3 A	0,1
Ru/ TiO_2 R250	250	Ru.Ti/ Al_2O_3 B	0,2
Ru/ TiO_2 R300	300	Ru.Ti/ Al_2O_3 C	0,5
Ru/ TiO_2 R400	400	Ru.Ti/ Al_2O_3 D	1,0
Ru/ TiO_2 R500	500	Ru.Ti/ Al_2O_3 E	2,0

n.r. - não reduzido

2.1.1 - Catalisadores Monometálicos

Os catalisadores monometálicos (Ru/TiO_2 e $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$), utilizados neste trabalho, foram preparados via impregnação a seco. Esta técnica é largamente empregada na preparação de catalisadores e consiste da umidificação do suporte com uma solução do sal precursor, contendo a quantidade de metal que se deseja depositar. O volume de solução empregado corresponde à saturação do volume poroso do suporte utilizado, que foi previamente determinado por absorção de água. O sal precursor escolhido para este método deve ser suficientemente solúvel em água, pois a carga de metal é limitada pela solubilidade do precursor e pelo volume poroso do suporte (ERTL et al. (1997)).

Dois tipos de suportes foram utilizados na preparação dos catalisadores monometálicos: uma α -alumina da Alcoa e uma titânia anatásio da Aldrich Chem. Co. Em ambos os casos, o suporte sofreu secagem prévia a 120°C por 48 horas. O precursor $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ utilizado teve seu teor de água determinado por análise termogravimétrica (TGA), assim como a alumina e a titânia, tendo-se obtido os valores de 10,5%; 2,5% e 0,25% em peso respectivamente.

Uma quantidade de 2,043g de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi diluída em 15 ml de água deionizada e a solução resultante foi adicionada lentamente a 18,524 g de Al_2O_3 , previamente seca, de modo a obter uma fração nominal em peso de metal 5% para o catalisador $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$. Na preparação de Ru/TiO_2 , 1,12 g de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foram diluídos em 7 ml de água deionizada e a solução resultante foi adicionada a 10,07 g de TiO_2 previamente seca, tendo-se igualmente um teor nominal de 5% em peso de rutênio. Em ambos os casos, o suporte impregnado foi deixado em repouso por 8 horas à temperatura ambiente, antes da pré-secagem em estufa a 60°C por cerca de 24 horas. Em seguida, o material sofreu desagregação das partículas em gral de ágata. Na forma de pó, os sólidos foram submetidos aos tratamentos térmicos esquematizados na Fig. 2.1 a e b, sendo a secagem realizada sob fluxo de 20 ml/min de argônio e a posterior

calcinação sob fluxo de 20 ml/min de ar sintético. A secagem teve por finalidade a retirada gradual da água adicionada ao catalisador durante a etapa de impregnação. A calcinação, por sua vez, deve remover grande parte do cloro proveniente do sal precursor, levando à formação de fases óxidas.

Várias porções do sólido Ru/TiO₂ calcinado foram reduzidas a diferentes temperaturas, conforme Tabela 2.1, sob fluxo de 20 ml/min de 2% H₂/N₂, nas condições ilustradas na Fig.2.1.c. Ao final da redução, realizou-se a passivação do catalisador, resfriando inicialmente o material sob fluxo de argônio, e deixando o oxigênio do ar entrar lentamente em contato com o sólido, por difusão na atmosfera de argônio durante 12 horas. O mesmo procedimento, mas com uma temperatura única de redução de 300°C, foi adotado para o sólido monometálico Ru/Al₂O₃, que serviu como ponto de partida para a posterior preparação dos catalisadores Ru.Ti/Al₂O₃.

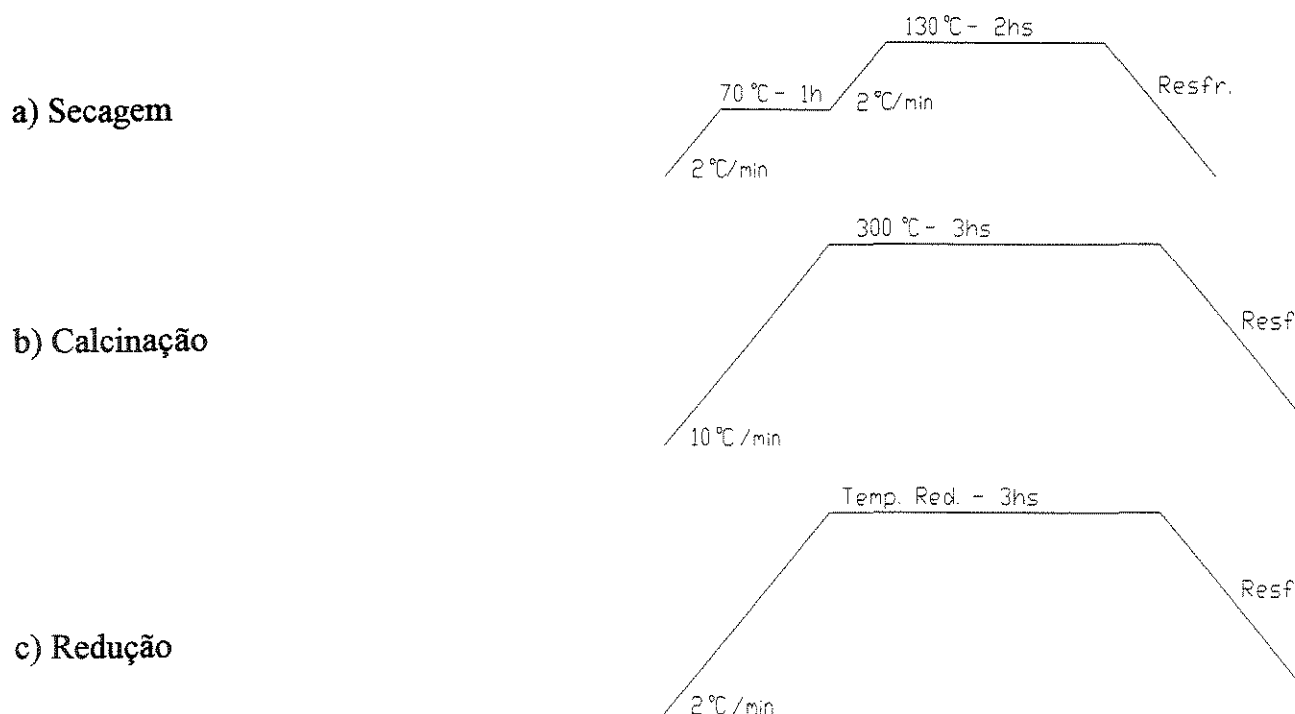


Figura 2.1 - Esquema das condições de tratamento térmico na preparação dos catalisadores monometálicos Ru/TiO₂ e Ru/Al₂O₃.

2.1.2 - Catalisadores Aditivados com Ti

Os catalisadores aditivados com titânio ($\text{Ru.Ti/Al}_2\text{O}_3$) foram preparados a partir do catalisador $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ e do precursor $\text{TiCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pela técnica de recarga metálica. Tal método de preparação consiste na adsorção de íons metálicos sobre a superfície metálica de um catalisador previamente preparado, podendo servir para uma recarga do catalisador monometálico com o mesmo metal ou para a introdução de aditivos. O princípio da técnica envolve o hidrogênio adsorvido na superfície metálica reduzida, que é deslocado pelo precursor iônico do metal que se deseja quimissorver na superfície.

O aparato experimental utilizado para recarga metálica é esquematicamente representado na Fig. 2.2. O leito de sólido é formado por cerca de 2 g de catalisador $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$, permanecendo inicialmente sob fluxo de argônio durante 1 hora, enquanto 15 ml de solução 0,01N de HCl são deixados sob borbulhamento de Ar . Os gases passam por um *trap* contendo água e deixam a coluna pelo topo. O sólido é então colocado em contato com a solução de HCl durante 1 hora, sob fluxo ascendente de argônio, que impede o escoamento do líquido através da placa porosa. A solução ácida é em seguida evacuada, e o sólido é submetido por 2hs a uma corrente de H_2 à temperatura ambiente, a fim de que o hidrogênio seja adsorvido pelas partículas do metal.

Após este tratamento preliminar, uma solução aquosa de TiCl_3 é colocada em contato com o catalisador durante 2,5 horas, sob fluxo ascendente de argônio. A adsorção de titânio pelas partículas de rutênio ocorre nesta etapa, e a solução de recarga é em seguida eliminada pela base da coluna (GAMEZ (1996)).

Desta forma, os sólidos $\text{Ru.Ti/Al}_2\text{O}_3$ foram preparados variando-se a quantidade de TiCl_3 na solução de recarga, de modo a obter catalisadores com diferentes teores de

titânio. Os sistemas Ru.Ti/Al₂O₃ foram então secos, calcinados e reduzidos, nas mesmas condições descritas no item 2.1.1.

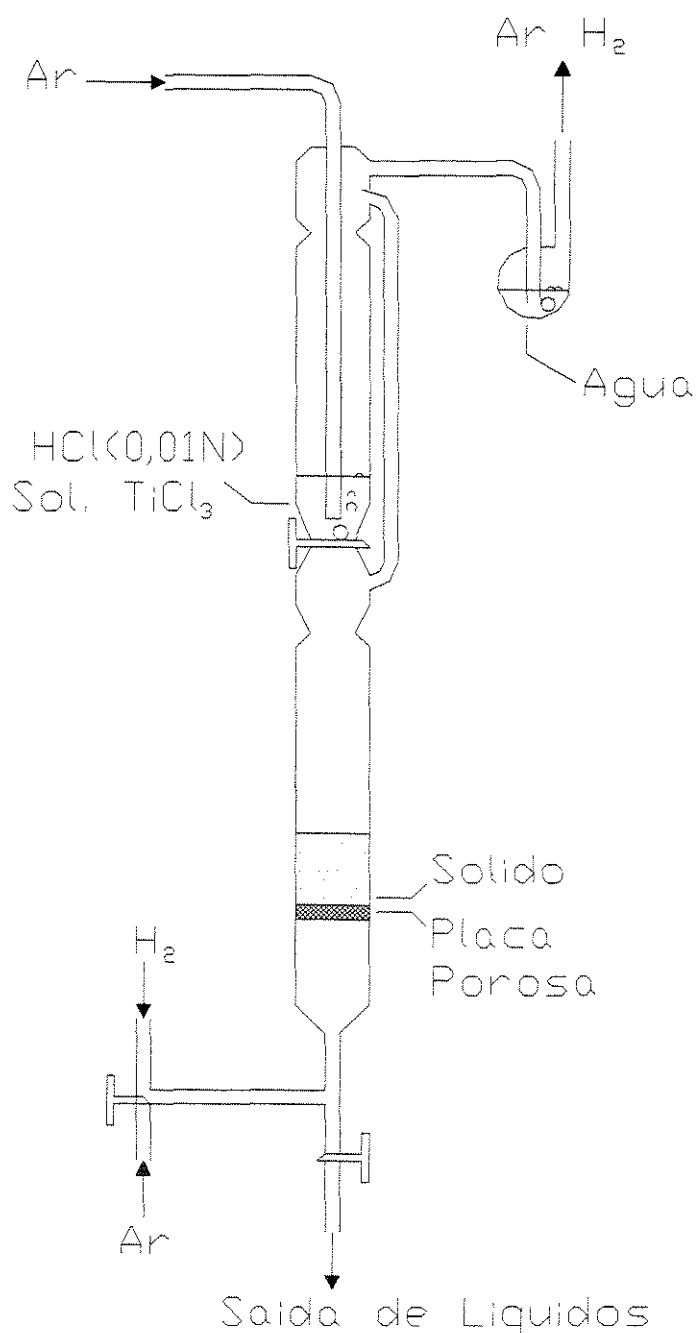


Figura 2.2 - Aparato para preparação dos catalisadores Ru.Ti/Al₂O₃ por recarga metálica de superfície.

2.2 - Caracterização dos Catalisadores

A caracterização é fundamental para conhecer um determinado catalisador, controlando suas etapas de preparação e definindo características físico-químicas do mesmo, que serão relacionadas com seu desempenho catalítico nas reações.

A tabela 2.2 reúne os métodos de caracterização mais frequentemente empregados para catalisadores sólidos, além de outros de relevante importância, com as respectivas propriedades determinadas pelas técnicas. Nas próximas seções serão descritos, com maiores detalhes, os métodos de caracterização utilizados no presente trabalho.

Tabela 2.2 - Métodos utilizados para a caracterização dos catalisadores sólidos.

Método de caracterização	Propriedade	Utilizados neste trabalho
TGA; DTA; DSC	Estabilidade térmica e química; Determinação de teor de substância por perda de massa (como água, p. ex.)	√ (TGA)
BET	Área superficial específica, volume poroso e tamanho dos poros	√
DRX	Identificação de fases e tamanho de cristais	√
TPR	Formação das fases ativas	√
Quimissorção de H ₂	Área metálica específica e propriedades de quimissorção de H ₂ .	√
Absorção Atômica	Composição química elementar	√

2.2.1 - Análise Termogravimétrica (TGA)

O princípio do método consiste em medir a perda de massa de um determinado composto, em função do aumento da temperatura do mesmo a uma taxa de aquecimento pré-estabelecida. Uma termobalança Perkin Elmer modelo TGA7, de sensibilidade 1 µg, foi utilizada.

Através da análise termogravimétrica determinou-se a quantidade de água no precursor $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, estabilizado à temperatura ambiente, para a posterior preparação dos catalisadores com os teores de rutênio desejados. Tal procedimento foi adotado pois o RuCl_3 é extremamente higroscópico. Uma quantidade de 10,392 mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi submetida a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Na faixa de temperatura entre $40\text{-}130^\circ\text{C}$ observou-se uma perda de 10,5% da massa inicial do material, associada à eliminação da água contida na amostra. Entre $290\text{-}460^\circ\text{C}$, com pico DTG em 400°C , uma fração de 40% da massa inicial foi eliminada, provavelmente em razão da perda de cloro da amostra.

Através de TGA, determinou-se também um teor de 2,5% de água no suporte Al_2O_3 e de cerca de 0,25% no TiO_2 , através da perda de massa na faixa de temperatura entre $40\text{-}130^\circ\text{C}$.

2.2.2 - Área Superficial Específica

A área superficial específica de um sólido poroso é geralmente determinada através da fisissorção em multicamada de gases sobre sua superfície. Os gases utilizados são sempre gases inertes, tais como N_2 e gases nobres. A determinação da área superficial pelo método de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) utiliza a equação 2.1, formulada através de dados experimentais.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C - 1)P}{C \cdot V_m \cdot P_0} \quad (2.1)$$

onde:

P_0 = Pressão de saturação do gás adsorvido na temperatura do experimento.

P = Pressão do gás na temperatura do experimento.

V = Volume de gás adsorvido à pressão P .

V_m = Volume de gás correspondente à monocamada.

C = Constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada adsorvida e com o calor de condensação do adsorbato.

Experimentalmente, pode-se variar a pressão P e obter os correspondentes valores de volumes V . Desta forma, é possível plotar $\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)}$ contra P , ou contra P/P_0 , e obter uma reta de equação $y = a \cdot x + b$, com constantes a e b dependentes apenas das constantes V_m e C . Determina-se, então, a constante V_m , e o número de moléculas adsorvidas na monocamada (N_m) é obtido facilmente pela equação de gases ideais. A área superficial, então, é determinada a partir de :

$$S_g = s_m \cdot N_m \quad (2.2)$$

onde, S_g = área superficial específica;

s_m = área ocupada por uma molécula de gás na monocamada;

Para as medidas experimentais foi utilizado o medidor de área superficial modelo CG-2000, que se baseia no método de B.E.T. descrito. O aparelho utiliza um método dinâmico, que emprega misturas de N_2/He como gás de medida. A técnica consiste em passar uma mistura de 10% de N_2 em He sobre uma amostra de sólido resfriada à temperatura de nitrogênio líquido (77K), a pressões de até 2 atm e pressões relativas P/P_0 inferiores a 0,3. O He, empregado como diluente, não sofre qualquer tipo de adsorção nestas condições. Por sua vez, o nitrogênio é adsorvido, causando uma alteração na composição de saída do gás efluente, o que altera o sinal de um detector

de condutividade térmica ligado a um registrador. Retirando-se o resfriamento por nitrogênio líquido, o N_2 desorve do catalisador, obtendo-se um sinal contrário à adsorção. A área dos picos obtidos é proporcional à quantidade de nitrogênio que foi adsorvida ou desorvida. Assim, a partir de um sinal padrão, obtém-se, para cada pressão relativa P/P_0 , um volume V de nitrogênio adsorvido pelo catalisador.

O método foi utilizado para a determinação de área superficial específica dos suportes Al_2O_3 e TiO_2 , bem como dos catalisadores preparados Ru/Al_2O_3 , $Ru.Ti/Al_2O_3$ B e E, e Ru/TiO_2 reduzidos a 150, 400 e 500°C. Nos ensaios, entre 600 e 900 mg de amostra foram previamente submetidas a um tratamento de secagem a 130°C sob fluxo de N_2 por 1 hr. A adsorção de N_2 foi realizada para pressões relativas variando de 0,1 a 0,3 e temperatura de 77 K, com desorção realizada a 298K (temperatura ambiente).

2.2.3 - Difração de Raios -X

A difração de raios-X (DRX) foi desenvolvida na primeira metade do século, e logo foi aplicada na identificação de fases sólidas em catálise heterogênea. A seguir, a técnica foi complementada pela análise por alargamento de linha (LBA), permitindo a determinação do tamanho médio de cristalitos na direção perpendicular do plano refletor. O desenvolvimento da análise por espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS) veio como um método alternativo para determinar tamanho de partícula e área superficial específica dos catalisadores. Desta forma, LBA e SAXS são métodos importantes na determinação da textura do catalisador.

Para a determinação da estrutura atômica de catalisadores, utilizam-se métodos como a distribuição eletrônica radial (RED), que também se baseia na difração de raios-X, mas em alto ângulo, e a absorção fina de raios-X (EXAFS), envolvendo a espectroscopia de absorção de raios-X pelo material. Na verdade, não é possível a completa determinação da estrutura do catalisador, especialmente em sua superfície, com um quadro de distâncias e ângulos entre os átomos desses sólidos. Contudo, em

muitos casos, é possível determinar o arranjo atômico local, com distâncias interatômicas e número de coordenação em torno de um dado átomo.

O método de difração de raios-X (DRX) é fundamentado na lei de Bragg, (eq. 2.3), que se baseia no princípio de que a rede cristalina é composta por átomos arranjados em planos paralelos, separados por uma distância "d", que vão servir como centros de difração dos raios-X. Os átomos do cristal recebem a radiação com comprimento de onda " λ ", sob um ângulo incidente " θ ", e reemitem em todas as direções. Em algumas dessas direções a difração é construtiva e, assim, ocorre a detecção do sinal de emissão em determinados ângulos e intensidades, característicos para cada composto da rede.

A lei de Bragg estabelece a condição necessária para que ocorra o fenômeno construtivo da difração (ANDERSON e BOUDART (1984)) :

$$2.d.\text{sen}\theta = n.\lambda \quad (2.3)$$

onde : d = distância interplanar (Å);

θ = ângulo de incidência do feixe;

n = números de comprimento de onda;

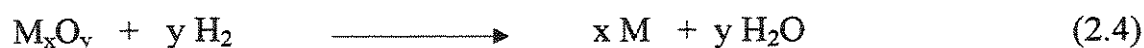
λ = comprimento de onda (Å);

Na análise por difração de raios-X faz-se uma varredura da amostra do material, pela variação contínua do ângulo de incidência do feixe de raios-X. Os feixes, em ângulos onde a difração é construtiva, são detectados e o resultados são impressos sob a forma de um difratograma, que mostra a intensidade do sinal difratado pela amostra em função do ângulo de incidência dos raios-X. O equipamento utilizado neste estudo foi da marca SHIMADZU, que utiliza um anticátodo de cobre para a produção da radiação X (raia do Cu K_{α} =1,5418 Å) pertencente ao Instituto de Química da Unicamp. Os diagramas foram registrados com a ajuda de um goniômetro modelo XD3A marca SHIMADZU.

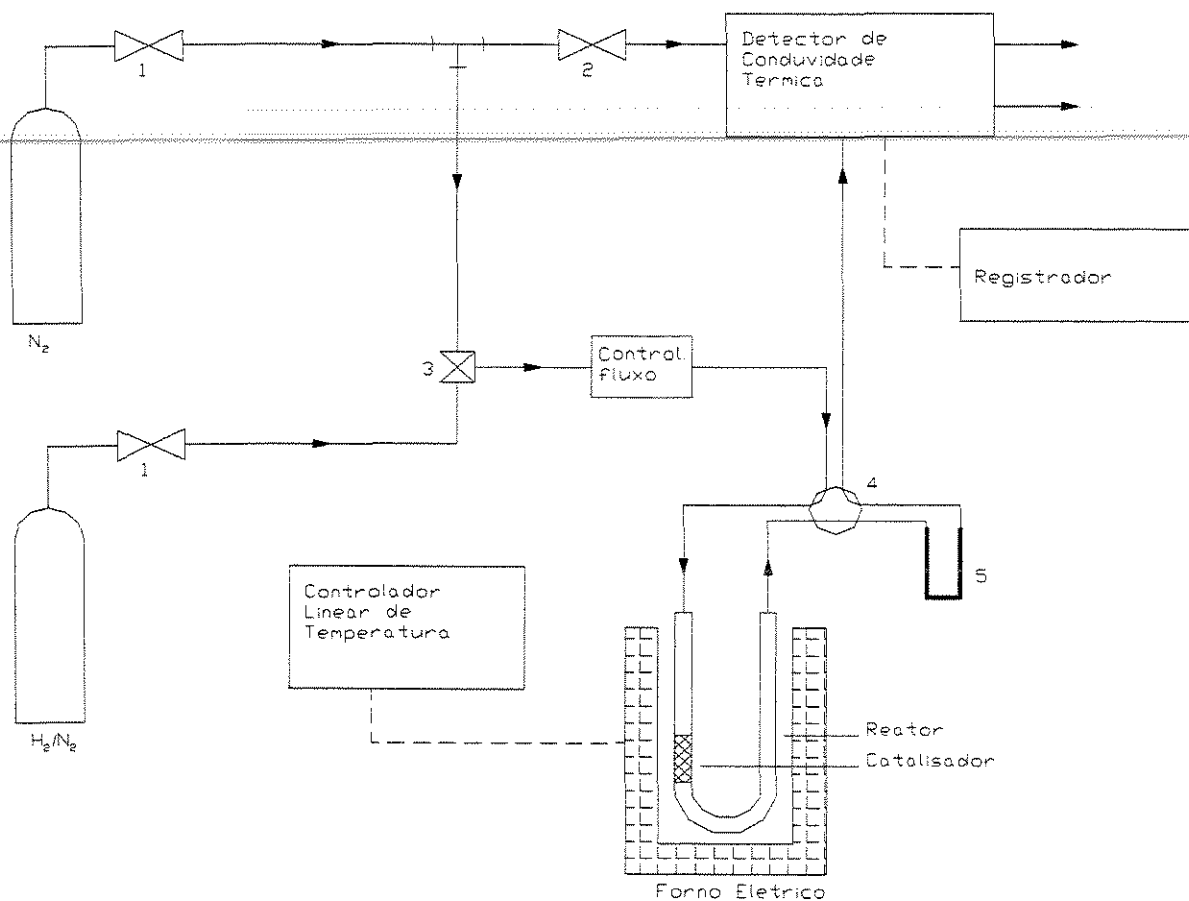
2.2.4 - Redução à Temperatura Programada

A redução à temperatura programada (TPR) é uma técnica empregada para a caracterização química de sólidos, sendo altamente sensível e, em geral, independe de qualquer outra propriedade específica do sólido, além de sua redutibilidade. Essencialmente, a TPR consiste da redução química de uma amostra sólida pelo H_2 , à medida que a temperatura do sistema aumenta a uma taxa de aquecimento pré-fixada.

A aparelhagem experimental (Fig. 2.3) envolve basicamente um reator, onde é colocada a amostra sólida, um forno com programador linear de temperatura e um detector de condutividade térmica acoplado a um registrador, para determinar a quantidade de H_2 consumido durante a redução. Inicialmente, tem-se o hidrogênio passando através da amostra à temperatura ambiente. Com o aquecimento, a temperatura atinge um determinado valor, no qual o catalisador começa a ser reduzido. Por exemplo, no caso de um óxido de fórmula M_xO_y , a redução pode ser representada através da equação química seguinte:



Como o H_2 é consumido durante a redução, tem-se uma diminuição da concentração de hidrogênio presente na corrente de gás redutor (misturas H_2 - gás inerte), o que implica na queda na condutividade térmica do gás, registrada continuamente. Quando a redução termina, a concentração de H_2 no gás redutor volta ao valor normal, formando-se assim um pico de consumo de H_2 .



1 - válvula esfera

2 - válvula de 3 vias

4 - válvula de 6 vias

3 - válvula agulha

5 - peneira molecular

Figura 2.3 - Esquema da instalação experimental para TPR.

A técnica é sensível a uma série de parâmetros experimentais empregados, como taxa de aquecimento, quantidade de amostra e sua carga metálica, fluxo de gás redutor e sua concentração em hidrogênio. Nas análises de TPR encontradas na literatura as condições experimentais variam bastante: o gás de redução é geralmente uma mistura de hidrogênio diluído em nitrogênio ou em argônio, com concentrações de hidrogênio (c_0) variando de 3 a 15%; o fluxo de gás redutor (V^*) é de 0,16 a 1 $\text{cm}^3(\text{CNTP})/\text{s}$ e a quantidade de amostra de metal (M_0) está entre 10 e 500 μmol .

O modelo aplicado às medidas de TPR é baseado na hipótese de que a concentração média de hidrogênio, entre a entrada e a saída do reator, é a força motriz da redução, sendo válida apenas para baixas conversões de hidrogênio. Por outro lado, a diferença de concentração entre a saída e a entrada deve ser detectável. Para atingir tais requisitos, o seguinte critério deve ser satisfeito: a quantidade de hidrogênio consumido para o maior pico de redução deve estar entre 10% e 66% da quantidade de hidrogênio alimentada ao reator. Para facilitar a seleção de variáveis operacionais, que respeitem a aplicação desta regra, foi definido um número característico, K , dado por:

$$K = \frac{M_0}{V^* \cdot c_0} \quad (2.5)$$

Assim, o valor mínimo de K deve ser de 55s, para uma taxa de aquecimento de 6°C/min, enquanto seu valor máximo não deve ultrapassar 140s para 18°C/min. Com valores de K inferiores a 55s, a sensibilidade é muito baixa, enquanto que para valores acima de 140s a quantidade de hidrogênio consumido é muito grande, violando a hipótese de linearidade no perfil de concentração de hidrogênio (MONTI e BAIKER (1983)).

No presente trabalho, todos os sólidos preparados foram submetidos a análises de TPR. Os catalisadores foram analisados antes e após a etapa de redução dos mesmos, empregando-se sempre as seguintes condições:

Gás redutor :	mistura 2% H ₂ /N ₂ (0,893 μmol H ₂ /cm ³)
Fluxo de gás redutor :	0,5 cm ³ (CNTP)/s
Faixa de temperatura :	25°C a 700 °C
Taxa de aquecimento :	10 °C/min
Quantidade de Ru :	45 μmol

Desta forma, os valores adotados estão dentro da faixa estabelecida para K , tendo-se

$$\text{se } K = \frac{45}{0,893 \cdot 0,5} = 100,8 \text{ s} \text{ , para taxa de aquecimento de } 10^\circ\text{C/min.}$$

2.2.5 - Quimissorção de Hidrogênio

A quimissorção de hidrogênio é bastante utilizada para a determinação da área metálica específica de catalisadores, especialmente quando a dispersão do metal é alta, pois outros métodos não são aplicáveis (YANG e GOODWIN (1982)). A partir do número de átomos de hidrogênio quimissorvidos é possível determinar o número de átomos de metal na superfície do catalisador. Então, pode-se calcular a dispersão do metal, a área metálica específica e estimar o tamanho médio das partículas metálicas sobre o suporte.

A dispersão de um metal sobre um catalisador é definida como:

$$D (\%) = \frac{n^{\circ} \text{ de átomos de metal na superfície}}{n^{\circ} \text{ total de átomos metálicos}} \times 100\% \quad (2.6)$$

A área metálica específica (S) é obtida através da equação 2.7,

$$S = s \cdot n_{\text{sup}} \quad , \quad (2.7)$$

onde s é a área ocupada por um átomo do metal ($8,17 \text{ \AA}^2/\text{átomo de Ru}$) e n_{sup} é o número de átomos de metal na superfície. O tamanho médio das partículas metálicas pode ser estimado através da equação:

$$d = 5/(S \cdot \rho) \quad , \quad (2.8)$$

onde ρ é a massa específica do metal, assumindo-se a partícula como cúbica, com 5 lados expostos à fase gasosa (YANG e GOODWIN(1982)).

A literatura indica a relação 1:1 como sendo aquela entre o número de átomos de hidrogênio adsorvido por átomo de metal na superfície, no caso de metais como a platina, o rutênio, o irídio e o níquel (SAYARI et al. (1985)). Tal relação, no entanto, se refere à quimissorção irreversível de átomos de hidrogênio. A quimissorção reversível (fraca) se caracteriza pela fácil remoção dos átomos de hidrogênio à temperatura ambiente (298 K) (sob condições de cerca de 2 minutos de vácuo) e sugere a acomodação dos mesmos nos sítios de baixa energia. Usualmente, a adsorção de H_2 é conduzida à temperatura

ambiente para minimizar os efeitos deste último tipo de adsorção, garantindo-se a relação 1:1 apontada acima para a quimissorção irreversível, independentemente do tamanho médio das partículas. À temperatura ambiente, o hidrogênio quimicamente adsorvido em sítios de baixa energia está relacionado principalmente com a adsorção no metal, e não no suporte, como se poderia supor (TATARCHUK e LU (1987)).

Dois tipos de isotermas resultam de adsorções realizadas entre as pressões de 50 e 400 Torr (Fig. 2.4). A cada pressão empregada determina-se a quantidade de H_2 correspondente à adsorção total e à adsorção após vácuo. O vácuo entre a primeira e a segunda adsorções é da ordem de 10^{-6} Torr por cerca de 10 minutos, com o objetivo de retirar apenas o hidrogênio reversível. Acima de 120 Torr, as isotermas apresentam uma região linear, que corresponde ao completo recobrimento da superfície do metal pelo H_2 . A extrapolação das isotermas de adsorção de hidrogênio à pressão zero fornece as quantidades total (H_T) e reversível (H_{rev}) de hidrogênio quimissorvido. A diferença entre H_T e H_{rev} é conhecida como hidrogênio irreversível (H_{irr}), que está relacionado com o número de átomos de metal na superfície do catalisador.

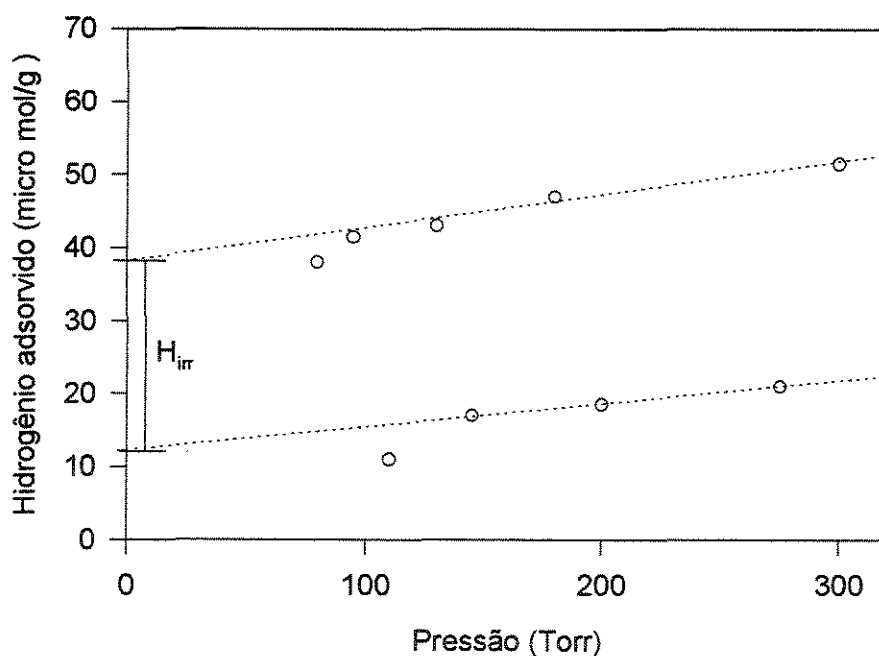


Figura 2.4 - Isotermas de adsorção de hidrogênio (YANG e GOODWIN (1982)).

Entre 600 e 800 mg dos sólidos Ru/Al₂O₃, Ru/TiO₂ R300, Ru/TiO₂ R500 e Ru.Ti/Al₂O₃ A foram analisadas por quimissorção de hidrogênio num equipamento Micromeretics ASAP 2010C, numa faixa de pressão de H₂ variando entre 15 e 400 Torr, à temperatura de 35°C, após pré-tratamento *in situ* dos sólidos à temperatura de 300°C sob fluxo de H₂.

2.2.6 - Análise Química Elementar

Diferentemente do método de impregnação a seco, onde praticamente todo o metal introduzido corresponde à sua carga final no catalisador, os catalisadores preparados através do método de recarga metálica apresentam teores de aditivo que dependem de algumas variáveis como: concentração da solução do sal precursor; natureza do metal primário e do aditivo de recarga; grau de redução do metal primário no catalisador; tempo de contato, etc.. Para a determinação do teor de titânio nos catalisadores Ru.Ti/Al₂O₃, preparados por recarga metálica, foram realizadas análises químicas elementares através da espectroscopia de absorção atômica. Neste método, o sólido deve ser previamente tratado, de modo a obter-se uma solução líquida homogênea, que é colocada em contato com uma chama, onde reações químicas e térmicas criam átomos livres capazes de absorver comprimentos de onda característicos, emitidos por uma lâmpada adequada. A luz não absorvida passa inicialmente por um monocromador, e a seguir é detectada por um sensor. As medidas quantitativas efetuadas por absorção atômica são fundamentadas na lei de Lambert-Beer. Segundo esta, a radiação absorvida pelos átomos, em determinado comprimento de onda, é proporcional à concentração destes átomos no composto analisado, conforme a equação:

$$\text{Absorbancia} = \log_{10} \frac{I_0}{I_t} = K.C.L \quad (2.7)$$

onde: I₀= Intensidade da radiação incidente emitida pela fonte de luz

I_t = Intensidade de radiação transmitida (quantidade não absorvida)

C = Concentração na amostra (átomos livres)

K = Constante experimental

L = Comprimento do caminho

Na prática, a eq. 2.7 é utilizada fazendo $K.L = K'$, onde K' é conhecido através de calibração do instrumento através de padrões, cujas concentrações estejam na faixa de concentração da amostra.

Os catalisadores Ru.Ti/Al₂O₃ B, C, D e E foram analisados empregando-se o seguinte procedimento experimental:

1. As amostras dos sólidos foram pesadas e colocadas em um béquer de Teflon, onde adicionou-se 20ml de uma solução preparada com 200 ml de HF, 50 ml de H₂SO₄, 25ml de HCl;
2. A solução ficou sob aquecimento a 170°C por cerca de 72 horas;
3. Ácidos periódico e nítrico, foram então adicionados à solução, para dissolver o restante de material ainda em suspensão;
4. A solução resultante foi colocada em um balão volumétrico, e água deionizada foi adicionada até completar-se o volume de 25 ml;

As análises foram realizadas num aparelho de absorção atômica da marca GBC modelo 905A do Instituto de Química da Unicamp., utilizando chama redutora de óxido nitroso/acetileno.

2.2.7 - Determinação de Cloro Residual

As etapas de redução e, em especial, de calcinação conduzem à retirada da maior parte do cloro presente nos catalisadores, proveniente dos precursores RuCl₃ e TiCl₃. Sabe-se da literatura (CARVALHO (1996), MILONE et al. (1996), SHIFLETT e DUMESIC (1981)) que a presença de cloro modifica a seletividade e a atividade dos catalisadores à base de rutênio, quando empregados para a hidrogenação parcial do benzeno.

Com o objetivo de avaliar a quantidade de cloro residual nos catalisadores preparados, realizou-se a titulação do cloreto solúvel, através do método de Mohr (GAMEZ (1996)), após as etapas de calcinação e redução do catalisador. O referido método consiste das seguintes etapas:

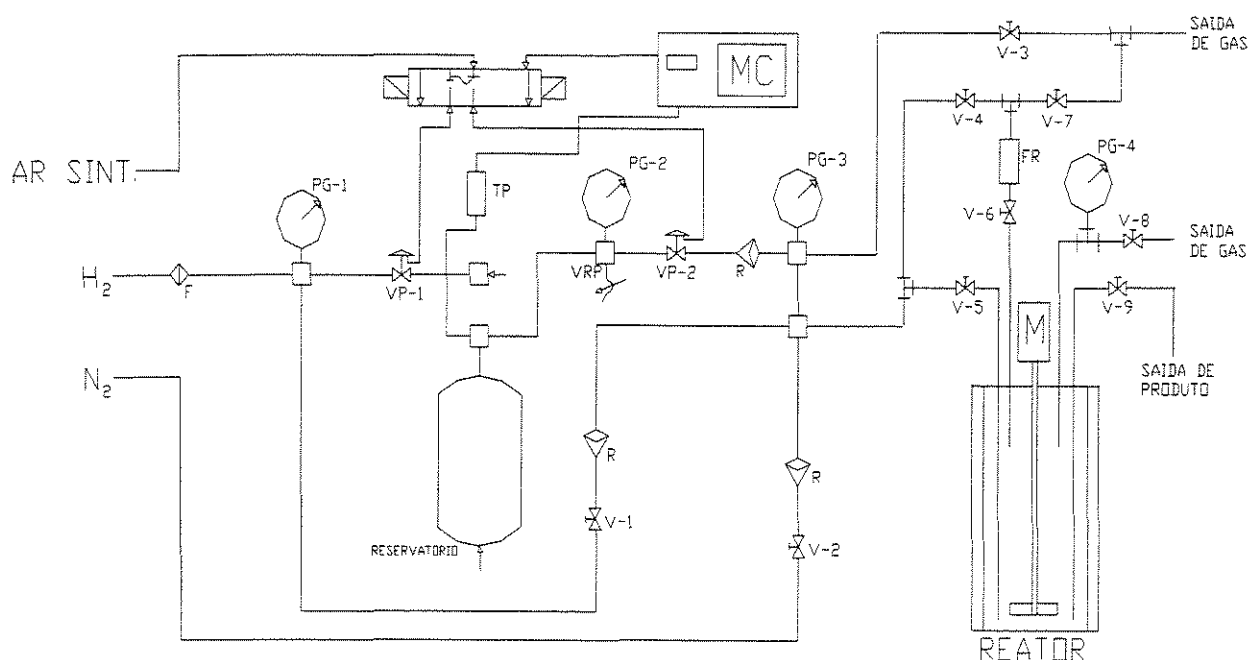
1. Pesagem de aproximadamente 100 mg de catalisador;
2. Adição de 5 ml de HNO_3 concentrado ao catalisador, deixando-se a solução em repouso por 30 min;
3. Filtração da solução para retirada dos sólidos;
4. Neutralização do filtrado com CaCO_3 até obter um pH entre 6 e 7;
5. Nova filtração para retirada de sólidos;
6. Adição de 1 ml de indicador K_2CrO_4 e de fluor à solução;
7. Titulação da solução com AgNO_3 .

Desta forma, os catalisadores preparados $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru.Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}$, $\text{Ru.Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ e $\text{Ru.Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{E}$, tiveram seus teores de cloro estimados.

2.3 - Testes Catalíticos na Reação de Hidrogenação do Benzeno

Na Fig. 2.5 é apresentado um esquema da montagem experimental dos testes catalíticos. As reações de hidrogenação do benzeno foram conduzidas num reator Parr com capacidade de 300 ml, em condições descritas posteriormente. Válvulas reguladoras permitiram manter constante a pressão de hidrogênio dentro do reator, pois à medida que o hidrogênio era consumido pela reação, um tanque pulmão, com pressão de H_2 superior à de trabalho, alimentava o reator com esse gás. A queda de pressão de hidrogênio no tanque pulmão foi registrada em intervalos de 5 segundos, para a determinação da taxa de consumo de hidrogênio durante a reação. N_2 foi utilizado numa etapa inicial, para a purga do sistema (vaso reacional, frasco de reagente e linhas adjacentes). Em seguida, purgou-se o sistema com H_2 , para a completa retirada de O_2 , quando então fez-se a ativação *in situ* do catalisador por 1 hora. O reator foi então carregado com H_2 à pressão de trabalho e o

tanque pulmão foi carregado com H_2 numa pressão superior. O frasco de reagente foi preenchido com benzeno diluído em metilciclohexano, enquanto o reator continha o restante do solvente, o padrão interno e o catalisador já ativado. Para dar início à reação, fazia-se uma purga do reator, de forma que a pressão do frasco de reagente ficasse superior à do reator. Assim, quando a válvula de admissão de reagente era aberta, a solução contida no frasco passava rapidamente para o reator, iniciando-se a reação. Durante a reação foram coletadas 6 amostras, em média, ao longo do tempo, para a determinação da composição do meio reacional, através de análise cromatográfica.



PG-2= medidor de pressão do reservatório

PG-4= medidor de pressão do reator

FR= frasco de reagente

MC= módulo de controle

TP= transdutor de pressão

VRP= válvula reguladora de pressão

M= motor do agitador

R= válvula de retenção

F= filtro de gases

Figura 2.5 - Esquema da montagem experimental dos testes catalíticos

2.3.1 - Condições de Reação

Para todas as reações realizadas (com e sem adição de água ao meio reacional) foram utilizadas as condições apresentadas na tabela 2.3. As quantidades de catalisador utilizadas (tabela 2.4) não foram as mesmas em todos os testes, pois no caso dos sistemas Ru.Ti/Al₂O₃ houve necessidade de repeti-los com uma massa de 50 mg de catalisador, porque com a quantidade padrão de 200 mg as velocidades de reação foram muito altas, deixando dúvidas com respeito aos dados cinéticos obtidos. A quantidade de solvente também foi diminuída para os ensaios realizados em presença de água, de modo a manter constante o volume do meio reacional.

Tabela 2.3 - Condições de Reação.

Variável	Valor empregado
Taxa de agitação	1500 rpm
Pressão de hidrogênio no reator	5,0 MPa
Pressão inicial de hidrogênio no tanque pulmão	≅8,0 MPa
Temperatura de reação	100 °C
Temperatura de ativação	100 °C
Tempo de ativação	60 min
Pressão de H ₂ durante ativação	2,5 MPa
Volume do meio reacional	100 ml
Volume de solução no frasco de reagente	25 ml
Amostragem	≅1 ml
Purga de amostragem *	≅2 ml

* Volume morto estimado de 0,89 ml para o sistema de amostragem.

A tabela 2.4 apresenta as quantidades padrões de reagente, solvente e catalisador utilizadas nas reações realizadas, bem como as quantidades empregadas nos casos particulares mencionados anteriormente.

Tabela 2.4 - Informações complementares sobre as Condições de Reação.

Material	Composto	Quantidade	Casos particulares
Catalisador	-	200 mg	Série extra com 50 mg para os catalisadores Ru.Ti/Al ₂ O ₃
Solvente	Metilciclohexano	100 ml q.s.p.	75 ml q.s.p. para a série de reações com água no meio reacional
Reagente	Benzeno	5,0 g	-
Padrão Interno de cromatografia	n-Heptano	1,0 ml	-

2.3.2 - Condições da Análise Cromatográfica

As concentrações dos compostos presentes no meio reacional foram determinadas através de cromatografia gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo com detector de ionização de chama modelo CG 3537, com coluna capilar CG-151-40, com fase FI-53 de polidimetilsiloxano, com diâmetro de 0,25 mm e 25 m de comprimento. As condições empregadas nas análises foram :

Temperatura média na coluna :	30 °C
Temperatura do vaporizador:	170 °C
Temperatura do detector :	200 °C

Volume de amostra injetado :	0,6 μ l
Gás de arraste :	He
Padrão interno :	n-Heptano
Tempo de análise :	25 min

Um cromatograma característico da análise é apresentado na Fig. 2.6, onde os picos de benzeno e de ciclohexano aparecem relativamente próximos, mas com separação suficiente para que as curvas de calibração chegassem a coeficiente de correlação $r > 0,995$ para todos os compostos. As curvas de calibração foram feitas a partir de 6 padrões primários, com concentrações dos compostos de acordo com as quantidades esperadas nas condições de reação.

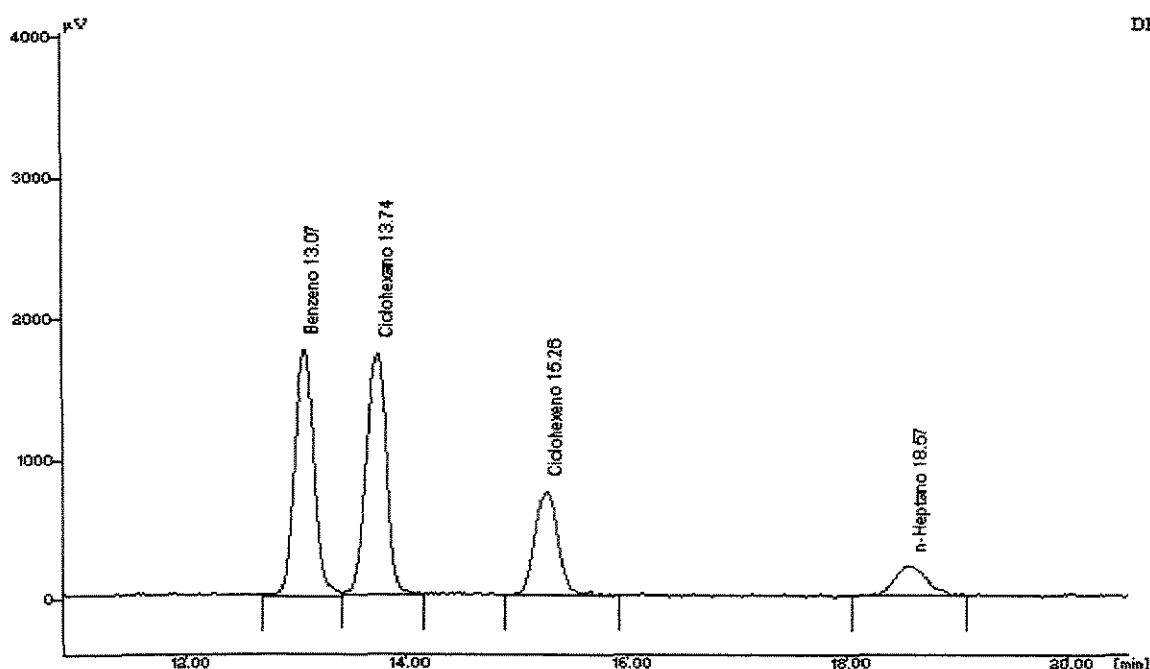


Figura 2.6 - Cromatograma característico da análise cromatográfica.

2.3.3 - Determinação da Taxa Inicial de Reação

O esquema reacional adotado para a hidrogenação do benzeno é apresentado na Fig. 1.6. As taxas de reação propostas por JOHNSON e NOWACK (1975) são de primeira

ordem para as reações envolvendo o intermediário ciclohexeno (r_1 e r_2) e de ordem zero para a hidrogenação direta do benzeno a ciclohexano (r_3).

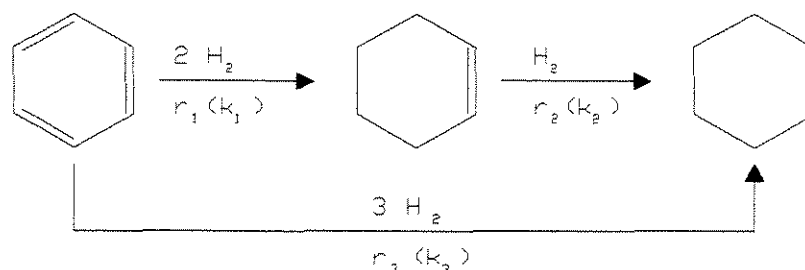


Figura 1.6 - Esquema reacional para a hidrogenação do benzeno.

Assim, as equações para as taxas de reação do benzeno (C_6H_6) e do ciclohexeno (C_6H_{10}) seriam :

$$\frac{-d(C_6H_6)}{dt} = k_1(C_6H_6) + k_3 \quad (2.8)$$

$$\frac{d(C_6H_{10})}{dt} = k_1(C_6H_6) - k_2(C_6H_{10}) \quad (2.9)$$

onde (C_6H_6) e (C_6H_{10}) representam, respectivamente, as concentrações de benzeno e ciclohexeno no reator, dadas em fração molar.

A taxa inicial de reação foi expressa em termos do consumo de benzeno, sendo calculada a partir de duas formas diferentes, descritas a seguir.

a. Taxa inicial de reação a partir do consumo de H_2

A determinação da taxa inicial de reação, a partir da queda de pressão de H_2 no tanque pulmão com o tempo de reação, foi feita através da derivada da curva de pressão versus tempo (Fig. 2.7), para valores iniciais de tempo de reação.

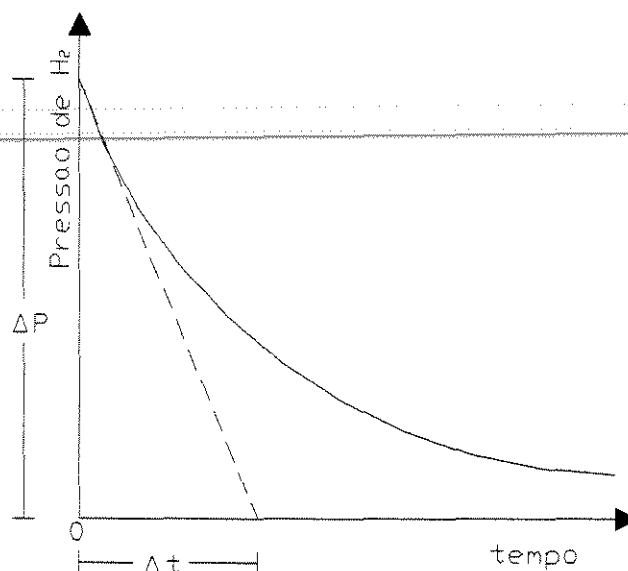


Figura 2.7 - Determinação da taxa inicial de reação a partir do consumo de H_2 .

Relacionando-se a variação de pressão no tanque pulmão (ΔP_R) com o número de moles de H_2 consumidos na reação (Δn_{H_2}) pela equação dos gases ideais, obtém-se a taxa de consumo de H_2 (v_{H_2}) através do quociente entre a variação do número de moles de hidrogênio num dado intervalo de tempo (Δt) :

$$v_{H_2} = \frac{\Delta n_{H_2}}{\Delta t} \quad (2.10)$$

sendo : $\Delta n_{H_2} = \frac{V_R}{R \cdot T} \Delta P_R$

onde v_{H_2} = taxa de consumo de H_2 (moles H_2 /tempo).

V_R = volume do tanque pulmão = $171,4 \text{ cm}^3$.

R = constante universal dos gases.

T = Temperatura absoluta.

Vale ressaltar que a aplicação da equação dos gases ideais representa uma aproximação plausível no presente caso, pois a faixa de pressão no reservatório está entre 5,0 e 9,0 MPa.

Para obter a taxa inicial de reação, expressa em consumo de benzeno, empregou-se o balanço estequiométrico da reação global envolvendo o consumo de benzeno e hidrogênio, segundo a equação:

$$\Delta n_B = \frac{\Delta n_{H_2}}{(3-S)} \quad (2.11)$$

onde : $S = \text{seletividade em ciclohexeno} = \frac{\Delta n_{CHE}}{\Delta n_B}$

sendo : $\Delta n_{CHE} = \text{variação inicial do número de moles de ciclohexeno.}$

$\Delta n_B = \text{variação inicial do número de moles de benzeno.}$

Combinando-se as equações 2.10 e 2.11 chega-se à seguinte expressão para o cálculo da taxa inicial de reação:

$$v^0 = \frac{\Delta n_{H_2}^0}{(3-S^0)\Delta t} \quad (2.12)$$

onde $v^0 = \text{taxa inicial de reação expressa em consumo de benzeno.}$

$S^0 = \text{seletividade inicial em ciclohexeno.}$

b. Taxa inicial de reação a partir da determinação das constantes cinéticas

Pode-se chegar aos valores das constantes cinéticas da reação de hidrogenação catalítica do benzeno, definidas nas equações 2.8 e 2.9, a partir da determinação dos parâmetros α e β , definidos como sendo: $\alpha = k_2/k_1$ e $\beta = k_3/k_1$.

Determinou-se o valor de α considerando o ponto de máximo rendimento em ciclohexeno, quando a eq. 2.9 é igual a zero, obtendo-se:

$$\alpha = \frac{(C_6H_6)}{(C_6H_{10})} \quad , \quad \text{para } (C_6H_{10})_{\max} \quad (2.13)$$

O valor de β , por sua vez, é determinado a partir de uma combinação das eqs. 2.8 e 2.9 no início da reação, quando a fração molar de ciclohexeno é aproximadamente zero e a de benzeno é igual a 1.

$$\frac{1}{1+\beta} = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{\Delta(C_6H_6)} \quad , \quad \text{para } (C_6H_6)=1, \quad (2.14)$$

Uma vez determinados α e β , pode-se obter os valores das constantes da taxa k_1 , k_2 e k_3 . Pela integração direta da eq. 2.9, obtém-se:

$$\ln(1+\beta-X) = \ln(1+\beta) - k_1 t \quad (2.15)$$

onde X é a fração de benzeno que reagiu (conversão), dado por:

$$X = \frac{(C_6H_6)^0 - (C_6H_6)}{(C_6H_6)^0} \quad (2.16)$$

De acordo com a eq. 2.15, plotando-se $\ln(1+\beta-X)$ vs. t , obtém-se o valor de k_1 a partir do coeficiente angular da reta obtida, cujo coeficiente linear será $\ln(1+\beta)$. Sabendo-se os valores de k_1 , α e β , determinam-se os valores das constantes k_2 e k_3 , obtendo-se, assim, todas as constantes cinéticas envolvidas no esquema proposto para a hidrogenação parcial do benzeno.

Finalmente, a taxa inicial de reação é obtida pela eq. 2.8 para as condições do início da reação, ou seja, quando $(C_6H_6)=1$:

$$v^0 = \left(-\frac{d(C_6H_6)}{dt} \right)^0 = k_1 + k_3 \quad (2.17)$$

2.3.4 - Cálculo da Seletividade e do Rendimento da Reação

A seletividade em ciclohexeno pode ser expressa para qualquer conversão, X , a partir da seguinte relação:

$$S = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{\Delta(C_6H_6)} \quad (2.18)$$

O rendimento em ciclohexeno, R , da mesma forma, pode ser expresso para qualquer conversão X , por:

$$R = \frac{(C_6H_{10})}{(C_6H_6)^0} \quad (2.19)$$

estando relacionados pela equação:

$$R = S.X \quad (2.20)$$

Apesar da eq. 2.14 envolver a seletividade inicial para o cálculo de β , na verdade nem sempre têm-se dados confiáveis no início da reação, especialmente em reações rápidas. Na prática, os cálculos são realizados iterativamente, com os valores de β e da seletividade inicial sendo determinados inicialmente pela extrapolação ao tempo zero do ajuste linear dos pontos de seletividade para baixas conversões. O melhor ajuste da curva de rendimento versus conversão, no entanto, é que fornece os valores de α e β finais e, conseqüentemente, da seletividade em qualquer conversão X , que pode ser calculada de acordo com a seguinte equação (PÉZ e CRISSEY(1983)):

$$S = \frac{1-X+\beta}{\alpha.X} \left[\left(\frac{1-X+\beta}{1+\beta} \right)^{\alpha-1} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} + \frac{\beta}{1+\beta} \right) - \frac{\alpha}{1-\alpha} \right] - \frac{\beta}{\alpha.X} \quad (2.21)$$

Tendo em conta as expressões de seletividade e rendimento dadas pelas eqs. 2.18 e 2.19, e relacionando-as com as definições dos parâmetros α e β pelas eqs. 2.13 e 2.14,

obtem-se as relações para o cálculo do rendimento máximo e da seletividade inicial, respectivamente, descritas por:

$$\alpha = \frac{1}{R_{max}} \quad (2.22)$$

e

$$\frac{1}{1+\beta} = S^0 \quad (2.23)$$

Portanto, o rendimento máximo em ciclohexeno e a seletividade inicial da reação são variáveis inversamente proporcionais aos valores dos parâmetros α e β , respectivamente.

Capítulo 3

Resultados Experimentais

3.1 - Estudo das Características Físicas e Químicas dos Catalisadores

A caracterização física e química dos catalisadores envolvem basicamente estudos sobre a composição, propriedades texturais e formação da fase ativa dos catalisadores ao longo das etapas de sua preparação. Tal estudo, em conjunto com resultados obtidos nos testes catalíticos, permite uma interpretação mais abrangente do efeito do Ti como promotor e do TiO_2 como suporte de catalisadores à base de Rutênio, empregados para a reação de hidrogenação parcial do benzeno.

3.1.1 - Composição dos Catalisadores da Série Ru/ Al_2O_3

Análise do teor de titânio

Os teores de Ti nos catalisadores da série Ru/ Al_2O_3 , determinados através da análise de absorção atômica, são apresentados na tabela 3.1. Os teores experimentais obtidos mostraram-se bem inferiores aos teores que seriam observados se toda a quantidade de Ti nas soluções de recarga fosse adsorvida nos catalisadores. Observa-se, porém, que a fração mássica de Ti no catalisador cresce com o aumento do teor de Ti na solução de recarga. É importante ressaltar que os resultados das análises de absorção atômica podem ter sido afetados por erros experimentais, devido às dificuldades na obtenção das soluções de Ti a partir dos catalisadores estudados. Desta forma, é provável que os catalisadores analisados possuam teores reais de Ti maiores do que aqueles obtidos pela análise de absorção

atômica, sendo porém, de fato, bem menores do que aqueles correspondentes à carga de Ti na solução de preparo.

Uma vez que a técnica de recarga metálica tem como objetivo induzir a adsorção do Ti sobre as partículas metálicas, é ainda apresentada na última coluna da tabela 3.1 uma relação da quantidade total de átomos de Ti adsorvidos por átomo de Rutênio na superfície, estimada a partir de dados de quimissorção de hidrogênio no catalisador Ru/Al₂O₃ utilizando uma estequiometria de adsorção de H:Ru como 1:1. Os valores obtidos servem de base para avaliar o teor de Ti na superfície dos catalisadores, e sugerem que os objetivos da técnica de recarga metálica foram aparentemente alcançados (dispensar o aditivo sobre a superfície das partículas metálicas).

Tabela 3.1 - Teores de Ti nos catalisadores da série Ru/Al₂O₃.

Catalisador	Carga de Ti na solução de recarga (mg)*	Fração mássica de Ti (ppm)	Ti _{ads} :Ru _{superfície}
Ru.Ti/Al ₂ O ₃ A	2	5	1 : 300
Ru.Ti/Al ₂ O ₃ B	4	10	1 : 150
Ru.Ti/Al ₂ O ₃ C	10	45	1 : 35
Ru.Ti/Al ₂ O ₃ D	20	140	1 : 10
Ru.Ti/Al ₂ O ₃ E	60	420	1 : 4

* Para cada 2 g de catalisador

Análise de Cloro Residual

Os teores de cloro residual em alguns catalisadores da série Ru/Al₂O₃ (calcinados e reduzidos) foram estimados segundo o método descrito no item 2.2.7. Os resultados, apresentados na tabela 3.2, revelam que o teor de cloro, na série de catalisadores analisados, está em torno de 1,5% em peso.

Tabela 3.2 - Teor de cloro residual nos catalisadores preparados.

Catalisador	Cloro residual (% peso)
Ru/Al ₂ O ₃	1,7
Ru.Ti/Al ₂ O ₃ A	1,5
Ru.Ti/Al ₂ O ₃ B	1,6
Ru.Ti/Al ₂ O ₃ C	1,4

As etapas de calcinação e redução reduzem a quantidade de cloro remanescente, proveniente dos precursores clorados, utilizados na preparação dos catalisadores. Os catalisadores da série Ru/Al₂O₃, apesar de receberem uma nova carga de cloro proveniente do TiCl₃, foram submetidos a nova secagem, calcinação e redução.

Considerando-se o erro experimental inerente ao método, pode-se dizer que a adição de Ti ao sistema Ru/Al₂O₃ não influencia o teor de cloro residual no catalisador. Contudo, deve-se ressaltar que esta técnica não permite avaliar a proporção de cloro residual ligado à fase ativa e ao suporte.

3.1.2 - Propriedades Texturais dos Catalisadores

Área superficial específica

A tabela 3.3 apresenta os valores das áreas superficiais específicas, determinadas para alguns catalisadores preparados, bem como para seus respectivos suportes. Há diferentes comportamentos dos suportes frente à adição de rutênio e tratamentos subsequentes, devido às diferenças de resistências estruturais dos óxidos α -Al₂O₃ e TiO₂ fase anatásio. Com relação ao suporte Al₂O₃, uma pequena diminuição da área é observada quando da adição do Rutênio e do Titânio, o que provavelmente se deve ao aumento da massa específica do sólido obtido pela adição do metal e do promotor. No caso do suporte TiO₂, a adição de Ru por impregnação aumenta a área específica do sólido obtido, o que pode

ser devido a modificações da estrutura dos poros, induzidas pelos tratamentos térmicos subsequentes. Por sua vez, a ligeira diminuição da área observada com o aumento da temperatura de redução, no caso dos sólidos Ru/TiO₂, pode estar associada a fenômenos de sinterização do suporte.

Tabela 3.3 - Área superficial específica (s) de catalisadores e suportes.

Série	Sólido	s (m ² /g)
Ru/Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	74
	Ru/Al ₂ O ₃	73
	Ru.Ti/Al ₂ O ₃ B	70
	Ru.Ti/Al ₂ O ₃ E	70
Ru/TiO ₂	TiO ₂	15
	Ru/TiO ₂ R150	20
	Ru/TiO ₂ R400	19
	Ru/TiO ₂ R500	17

Difração de Raios-X

Na Fig. 3.1 são apresentados os difratogramas de raios-X dos suportes Al₂O₃ e TiO₂, empregados respectivamente na preparação dos catalisadores das séries Ru/Al₂O₃ e Ru/TiO₂. As raia do difratograma da Fig. 3.1.a. correspondem à fase α -alumina, enquanto que as raia do difratograma da Fig. 3.1.b. correspondem à fase titânia anatásio. Os catalisadores contendo rutênio também foram submetidos a análises de difração de raios-X, numa tentativa de identificar fases associadas à presença do promotor Ti na série Ru/Al₂O₃, assim como à redução a diferentes temperaturas, no caso da série Ru/TiO₂. No entanto, não foi observada nenhuma modificação no difratograma dos catalisadores da série Ru/Al₂O₃, frente ao difratograma do suporte Al₂O₃. Da mesma forma, os difratogramas da série Ru/TiO₂ não apresentaram diferenças relevantes com relação ao difratograma do suporte TiO₂.

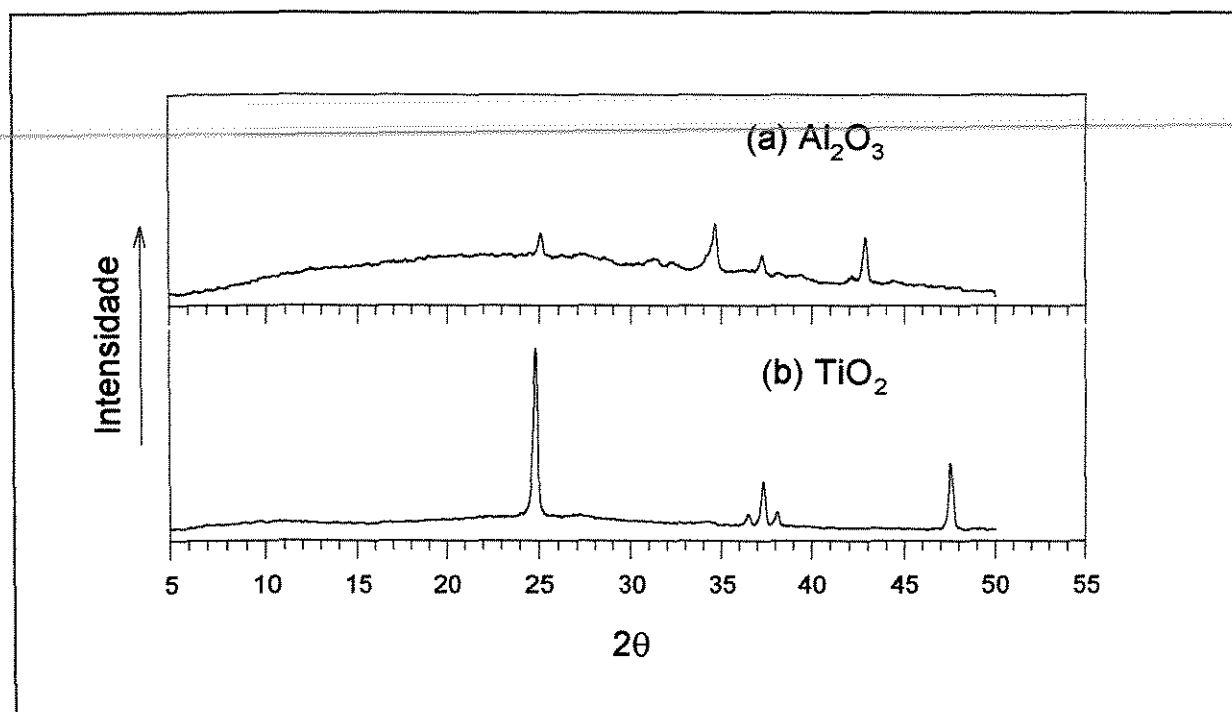


Figura 3.1- Difratomogramas de raios-X dos suportes Al₂O₃ e TiO₂.

3.1.3 - Características da Fase Metálica

Os resultados do estudo da fase metálica de alguns catalisadores, realizado através da quimissorção de hidrogênio, são apresentados na tabela 3.4.

Conforme pode-se observar, o catalisador Ru.Ti/Al₂O₃ A apresentou a maior capacidade de quimissorção de hidrogênio (cerca de duas vezes maior que a dos catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ru/TiO₂ R300). Para explicar este fenômeno, poderia-se inicialmente propor tanto uma maior dispersão do Ru no sistema Ru.Ti/Al₂O₃ A, com tamanho de partículas metálicas menores e uniformemente distribuídas sobre a superfície do suporte, quanto uma interação Ru-Ti e/ou um efeito do aditivo sobre a quantidade de cloro residual ligado quimicamente à fase metálica. No entanto, em princípio, não há nenhuma razão para que as partículas de Ru no catalisador em questão sejam menores do que as do sistema Ru/Al₂O₃, pois: (i) o Ti foi adicionado ao catalisador Ru/Al₂O₃ por recarga metálica, quando o rutênio já estava disperso na superfície do suporte; (ii) após a adição de Ti, o

sólido passou por um tratamento adicional de calcinação e redução, o que pode acentuar uma aglomeração das partículas metálicas; (iii) embora parte do Ti possa ser reduzida nas condições do estudo, tal fato não levaria a uma quimissorção significativa de H_2 sobre as fases de titânio. Desta forma, parece mais plausível supor que a adição de Ti influencia a quimissorção de hidrogênio sobre as partículas de rutênio, através de uma interação Ru-Ti, conforme modelo descrito por BADIYAL *et al.* (1988), e/ou de um mecanismo de remoção do cloro residual ligado ao metal, liberando sítios de Ru.

Tabela 3.4 - Volume de hidrogênio quimissorvido (V_{H_2}) em catalisadores Ru.Ti/ Al_2O_3 e Ru/ TiO_2 .

Catalisador	V_{H_2} (ml CNTP/g cat)
Ru/ Al_2O_3	0,21
Ru.Ti/ Al_2O_3 A	0,45
Ru/ TiO_2 R300	0,22
Ru/ TiO_2 R500	0,00

No caso dos catalisadores Ru/ TiO_2 , verifica-se uma forte diminuição na quantidade de H_2 quimissorvido, quando a temperatura de redução foi aumentada de 300°C para 500°C, sendo que o catalisador Ru/ TiO_2 R500 perde totalmente a capacidade de quimissorver hidrogênio. Tal resultado está de acordo com as observações descritas na literatura, atribuídas a uma forte interação na interface metal-suporte (SMSI), no caso de redução do catalisador em temperaturas da ordem de 500°C, para sistemas com suportes redutíveis (VANNICE e GARTEN (1980), TAUSTER *et al.* (1978), HALLER e RESASCO (1989) e BADIYAL *et al.* (1988)). No entanto, este fato não deve ser interpretado como um sinal

de completa incapacidade do catalisador para atuar em reações de hidrogenação, pois é possível ainda haver uma quimissorção fraca de hidrogênio pelo catalisador, sobre sítios de baixa energia.

3.1.4 - Estudo da Formação da Fase Ativa

Os resultados dos estudos sobre a formação da fase ativa dos catalisadores, realizados através de análises de TPR, são apresentados a seguir para os casos :

1. Catalisadores da série Ru/Al₂O₃ calcinados e não reduzidos previamente;
2. Catalisadores da série Ru/Al₂O₃ calcinados e reduzidos previamente;
3. Catalisadores da série Ru/TiO₂ calcinados e reduzidos previamente;

Convém ressaltar que para cada um dos casos mencionados, as escalas de consumo de H₂ dos perfis de TPR são as mesmas, de modo a possibilitar comparações quantitativas.

A Fig. 3.2 apresenta os perfis TPR obtidos para os catalisadores da série Ru/Al₂O₃ calcinados. No caso, é importante frisar que os catalisadores Ru.Ti/Al₂O₃ foram preparados a partir do catalisador Ru/Al₂O₃ , previamente calcinado e reduzido. O catalisador utilizado como referência (Fig.3.2.a) é o Ru/Al₂O₃ , no estado calcinado mas não reduzido.

Para todos os sistemas contendo Ru (Figs. 3.2 a-d), observa-se a presença de um único pico de consumo de hidrogênio, com máximo em torno de 180°C, atribuído à redução desse metal (MONTI e BAIKER (1983) e JONES (1988)). Por sua vez, o sistema Ti/Al₂O₃ (Fig. 3.2.e) não apresenta pico de consumo de H₂, na faixa de temperatura do estudo.

Tais resultados sugerem que a adição de titânio ao sistema Ru/Al₂O₃ praticamente não influencia a redução do rutênio, e ao mesmo tempo revelam que, na ausência de Ru, não há redução do Ti quando suportado em Al₂O₃.

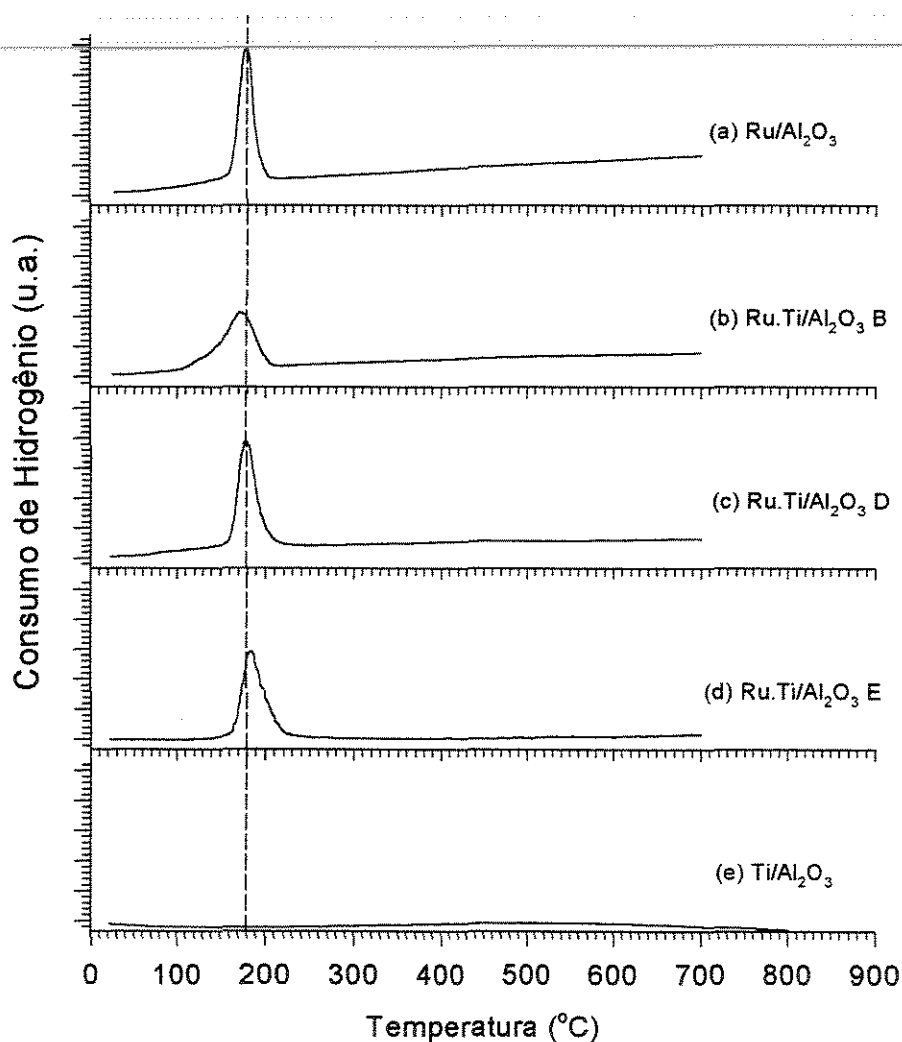


Figura 3.2 - Perfis de TPR dos catalisadores da série $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados.

Os perfis de TPR para a mesma série de catalisadores, agora previamente calcinados e reduzidos, são apresentados na Fig. 3.3. Nestes casos, convém lembrar que pelo fato dos catalisadores terem sido reduzidos antes da análise de TPR, são, portanto, susceptíveis à oxidação quando foram expostos ao ar, através da etapa de passivação sob argônio.

Desta forma, os picos de consumo de H_2 obtidos para os catalisadores resultam da redução da fração de Ru oxidada durante a exposição dos catalisadores ao ar.

Para o catalisador Ru/Al_2O_3 (Fig. 3.3.a) observa-se um único pico de consumo de hidrogênio, cujas características (intensidade e temperatura do ponto de máximo) são praticamente idênticas ao caso em que esse sólido não foi previamente reduzido (Fig. 3.2.a). Esses resultados indicam que no catalisador Ru/Al_2O_3 a fase metálica sofreu uma profunda oxidação quando exposto ao ar, o que pode ter ocorrido através da oxidação do Ru pelo oxigênio do ar e/ou através da migração do cloro residual desde o suporte para a superfície das partículas metálicas (spillover de cloro) .

Já os catalisadores contendo Ti (Figs. 3.3.b-f) apresentam pequenos picos de consumo de H_2 , significativamente menores que o do sistema Ru/Al_2O_3 , sendo tal pico inexistente no caso do sólido com maior teor de Ti.

Pode-se ainda observar que o aumento do teor de titânio no catalisador diminui a fração de rutênio oxidado, sendo que as temperaturas de redução decrescem à medida que a carga de Ti no catalisador aumenta (desde a temperatura de $100^\circ C$ para o catalisador $Ru.Ti/Al_2O_3$ A até $70^\circ C$ para $Ru.Ti/Al_2O_3$ D).

Portanto, os resultados revelam que a presença de titânio em catalisadores à base de Ru/Al_2O_3 dificulta a oxidação do Rutênio metálico, de maneira proporcional ao teor do aditivo.

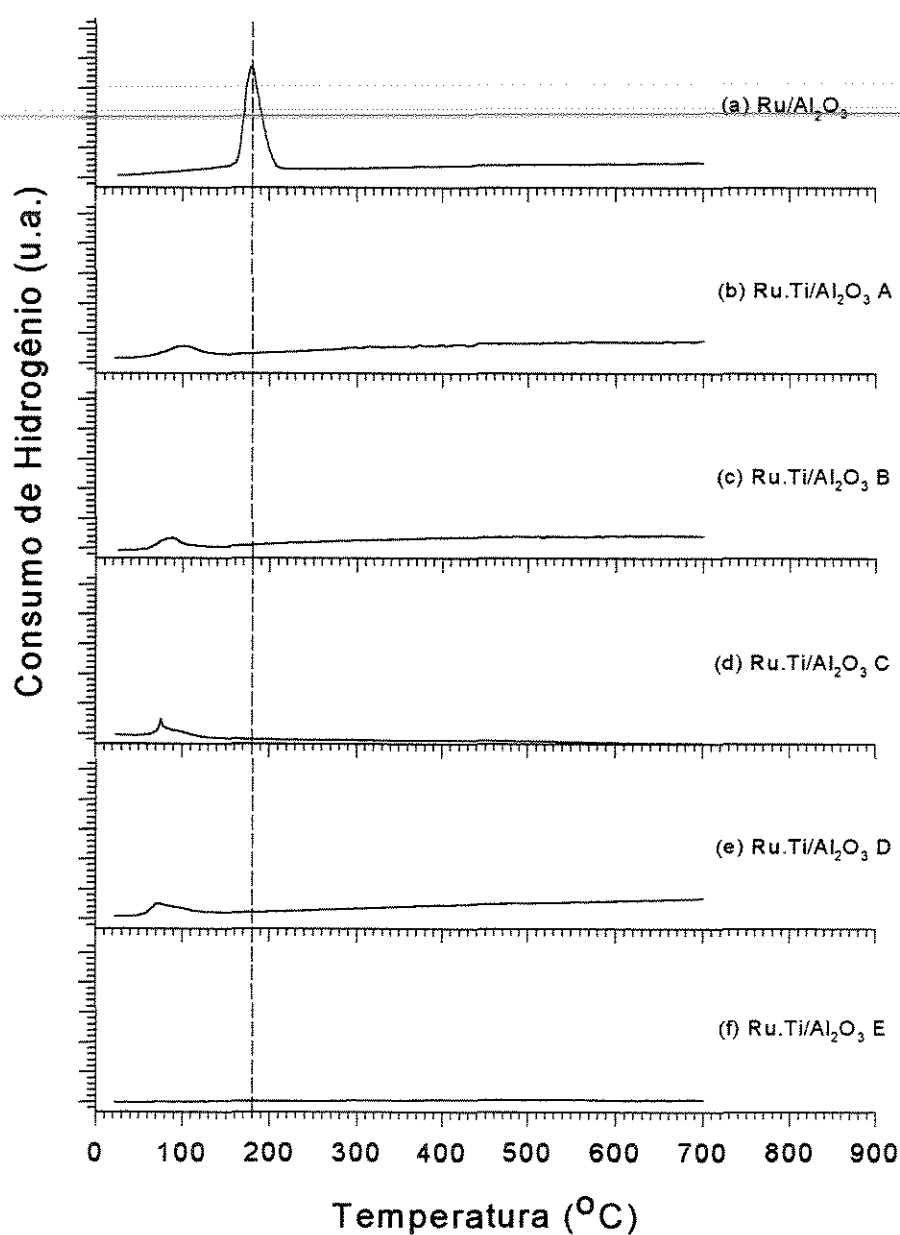


Figura 3.3 - Perfis de TPR dos catalisadores da série $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reduzidos.

Os perfis de TPR dos catalisadores da série Ru/TiO_2 , previamente calcinados e reduzidos a diferentes temperaturas, são comparados através da Fig. 3.4. Como pode

ser visto na Fig. 3.4.a., o sistema Ru/TiO₂ não reduzido apresenta um pico de consumo de H₂, com máximo em torno de 180°C, tal como no caso do perfil de redução do catalisador Ru/Al₂O₃ (Fig. 3.2.a.). No entanto, após redução prévia a 150°C (Fig. 3.4.b.), observa-se um pico de consumo de H₂ com pequena intensidade e com máximo em torno de 80°C. Para temperaturas de redução prévia acima de 150°C (Figs. 3.4. c-f), verifica-se um deslocamento do pico principal de consumo de H₂ no sentido das temperaturas mais altas, à medida que a temperatura de redução prévia aumenta, bem como um aumento no consumo total de H₂. No caso particular do sistema Ru/TiO₂ R300, além do pico principal a 180°C, ocorrem outros dois pequenos picos de consumo de H₂, com máximos em torno de 130°C e 90°C. Tal conjunto de picos, leva a supor uma possível existência de diferentes espécies redutíveis nesse catalisador, que podem estar relacionados com a formação de sítios ativos de natureza distinta e, conseqüentemente, com propriedades catalíticas particulares.

A análise dos resultados obtidos permite supor que no caso dos catalisadores Ru/TiO₂ R150 e Ru/TiO₂ R250 existe uma influência da presença de Ti sobre a oxidação do Ru de forma análoga ao caso dos sistemas Ru.Ti/Al₂O₃, a qual também se faz notar no caso do sistema Ru/TiO₂ R300. Já para temperaturas de redução prévia mais altas (acima de 300°C), os picos intensos revelam uma oxidação significativa da fase metálica nos catalisadores. A redução do torna-se mais difícil, notadamente para o catalisador reduzido previamente a 500°C (Fig. 3.4), o que pode estar relacionado a um fenômeno de forte interação na interface suporte-metal, que promove uma migração de átomos de Ti do suporte, levando ao recobrimento parcial das partículas de Ru, efeito conhecido como “decoreção” (HALLER e RESASCO (1989) e BADYAL *et al.* (1988)). Para explicar tal fenômeno, pode-se supor que após a pré-redução, parte do óxido de Ti que decora as partículas metálicas sofreu uma redução parcial, oxidando-se quando exposto ao ar e conseqüentemente catalisando a oxidação do rutênio.

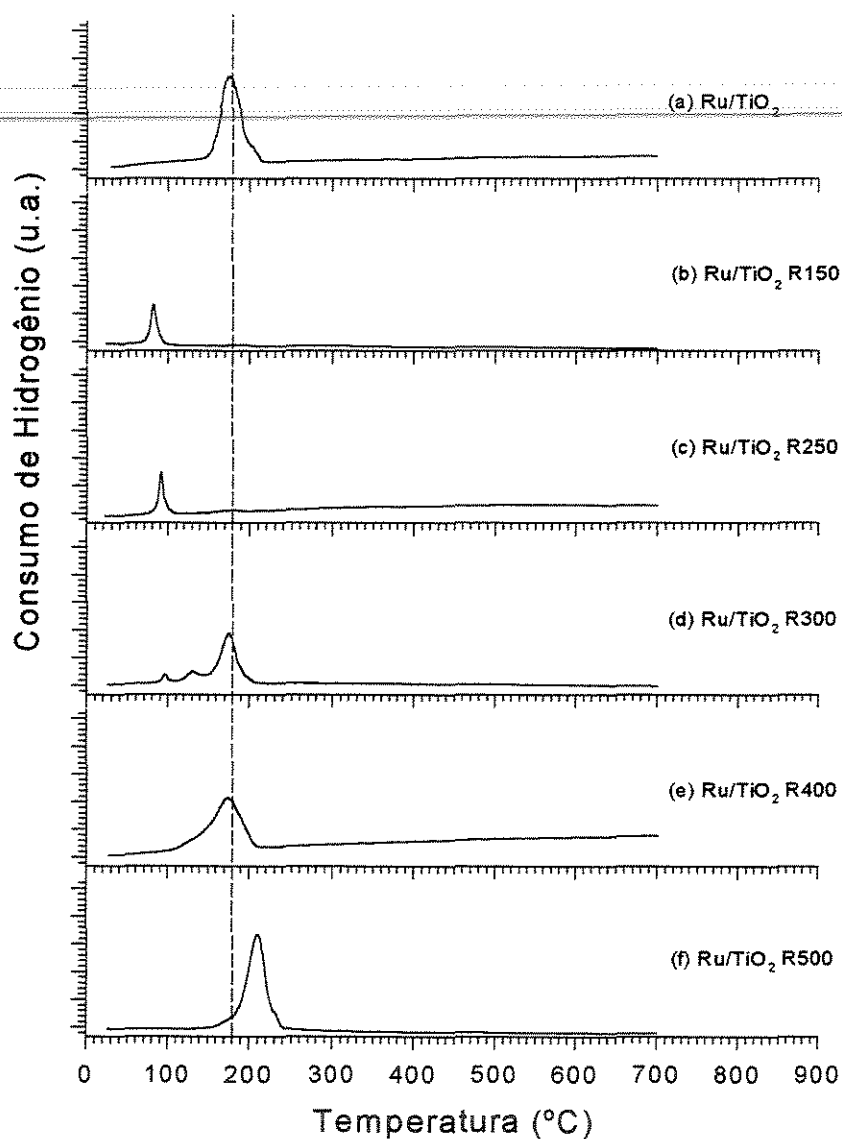


Figura 3.4 - Perfis de TPR dos catalisadores da série Ru/TiO₂.

3.2 - Desempenhos Catalíticos na Reação de Hidrogenação do Benzeno

A seguir são apresentados os resultados dos desempenhos catalíticos na reação de hidrogenação do benzeno, obtidos para os catalisadores preparados. Inicialmente, apresentam-se os estudos realizados resultados obtidos em ausência de água no meio reacional,

que serviram de base para a seleção dos catalisadores com melhor desempenho, posteriormente empregados para a avaliação do efeito da presença da água.

3.2.1 - Catalisadores da Série Ru/Al₂O₃

A Fig. 3.5 apresenta a evolução do rendimento em ciclohexeno ao longo da reação (conversão de benzeno) para os catalisadores da série Ru/Al₂O₃ na ausência de água no meio reacional. Nela e nas demais figuras apresentadas posteriormente, as curvas são obtidas a partir dos pontos experimentais, empregando-se as eqs. (2.20) e (2.21).

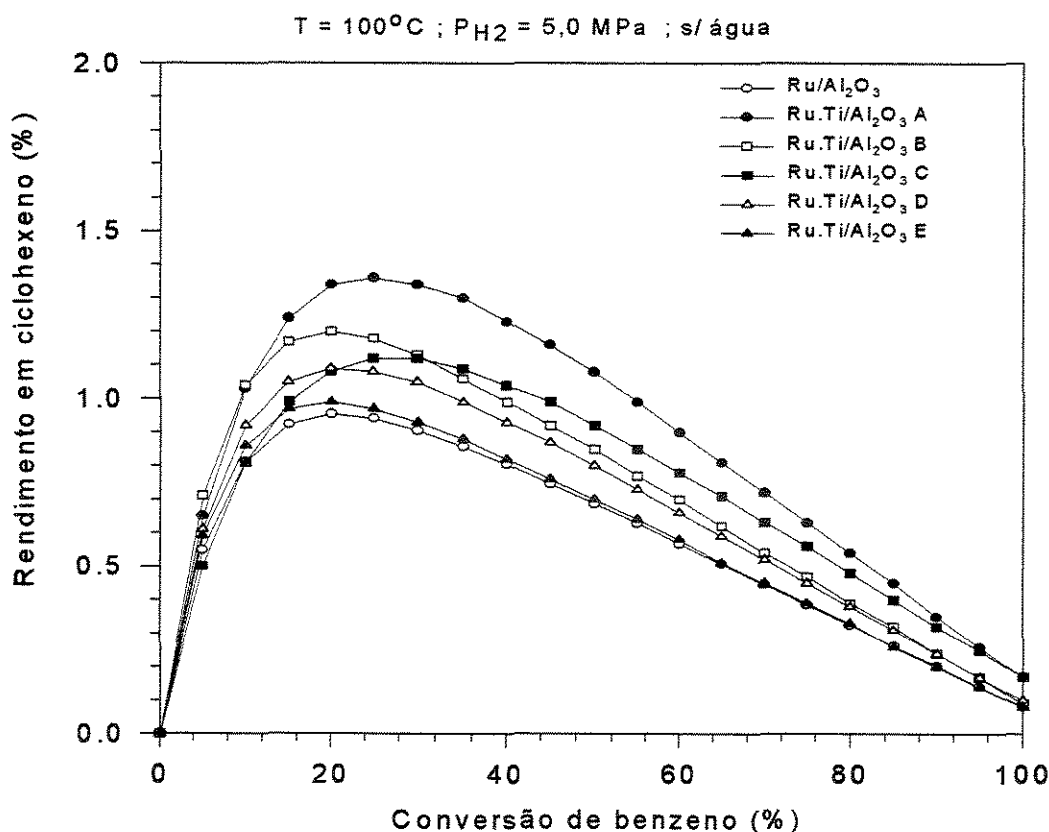


Figura 3.5 - Rendimento em ciclohexeno ao longo da reação para os catalisadores da série Ru/Al₂O₃.

Conforme pode-se observar, o catalisador Ru.Ti/Al₂O₃ A é o que apresenta os maiores rendimentos em ciclohexeno durante o teste catalítico. O sistema Ru/Al₂O₃ (sem Ti) conduz aos menores rendimentos, com comportamento semelhante ao do catalisador Ru.Ti/Al₂O₃ E (com maior teor de Ti).

Os rendimentos máximos obtidos para os catalisadores (tabela 3.5) situam-se em conversões na faixa de 20 a 25% . Dentre os catalisadores da referida série, o sistema Ru.Ti/Al₂O₃ A apresenta o maior rendimento máximo em ciclohexeno (1,35%), que diminui à medida que o teor de Ti aumenta no catalisador. Por sua vez, a taxa inicial de reação é surpreendentemente aumentada com a adição de Ti ao catalisador Ru/Al₂O₃, tendo-se o maior valor também no caso do sistema Ru.Ti/Al₂O₃ A. Para os catalisadores com teores de Ti maiores , a taxa inicial também diminui com o aumento da carga do aditivo no sólido. Cabe observar que tais resultados foram reprodutíveis ao empregar-se diferentes massas de catalisador (50 e 200 mg) nos testes catalíticos, indicando a ausência de efeitos restritivos à transferência de massa durante os mesmos.

A maior atividade dos catalisadores Ru.Ti/Al₂O₃ pode estar associada à existência de uma interação Ru-Ti que aumentaria a taxa de adsorção dos reagentes no catalisador, em particular do H₂, segundo os resultados de quimissorção (tabela 3.4), aumentando por consequência a capacidade de hidrogenação do catalisador. Por outro lado, considerando-se os resultados obtidos por TPR, a maior atividade observada dos catalisadores aditivados também pode estar associada ao menor grau de oxidação do Ru na presença de Ti, durante o período de tempo de exposição dos mesmos ao ar, bem como à redução mais fácil da fração de metal oxidada, quando dos procedimentos de ativação do catalisador *in situ*. Por sua vez, os aumentos observados nos rendimentos máximos na presença de Ti, estariam principalmente associados à interação do Ti com o Ru, diminuindo a força de adsorção do ciclohexeno e, consequentemente, a sua hidrogenação a ciclohexano.

Tabela 3.5 - Rendimento máximo em ciclohexeno (R_{\max}) e taxa inicial de reação(v_0) dos catalisadores da série Ru/Al₂O₃.

Catalisador	$v_0 \cdot 10^3$ (mmol/s)	R máx. (%)
Ru/Al ₂ O ₃	20	0,95
Ru.Ti/Al ₂ O ₃ A	640	1,35
Ru.Ti/Al ₂ O ₃ B	340	1,20
Ru.Ti/Al ₂ O ₃ C	280	1,15
Ru.Ti/Al ₂ O ₃ D	260	1,10
Ru.Ti/Al ₂ O ₃ E	230	0,95

A queda de atividade e rendimento máximo observados para os sistemas com carga de Ti superior à do catalisador Ru.Ti/Al₂O₃ A pode resultar de um recobrimento dos sítios ativos pelo Ti. Tendo em conta que a atividade dos sistemas C,D e E são próximas, é possível que a quantidade de Ti excedente, com relação ao do sistema Ru.Ti/Al₂O₃ C, se deposite preferencialmente sobre o suporte do catalisador.

Face ao melhor desempenho (maior atividade e seletividade em ciclohexeno) do catalisador Ru.Ti/Al₂O₃ A, o mesmo foi selecionado para os ensaios realizados com a presença de água no meio reacional, cujos resultados serão apresentados e discutidos posteriormente.

3.2.2 - Catalisadores da Série Ru/TiO₂

A Fig. 3.6 apresenta a evolução do rendimento em ciclohexeno ao longo da reação (conversão em benzeno), obtida para os catalisadores da série Ru/TiO₂ na ausência de água no meio reacional. Conforme se pode observar, o catalisador Ru/TiO₂ R300 é o que apresenta os maiores rendimentos em ciclohexeno até conversões da ordem de 40%, a partir da qual apresenta um comportamento semelhante ao do sistema Ru/TiO₂ R250. Os sistemas Ru/TiO₂ R150 Ru/TiO₂ R400 Ru/TiO₂ R500, levam a rendimentos muito próximos, superiores ao do catalisador Ru/TiO₂, que não foi previamente reduzido.

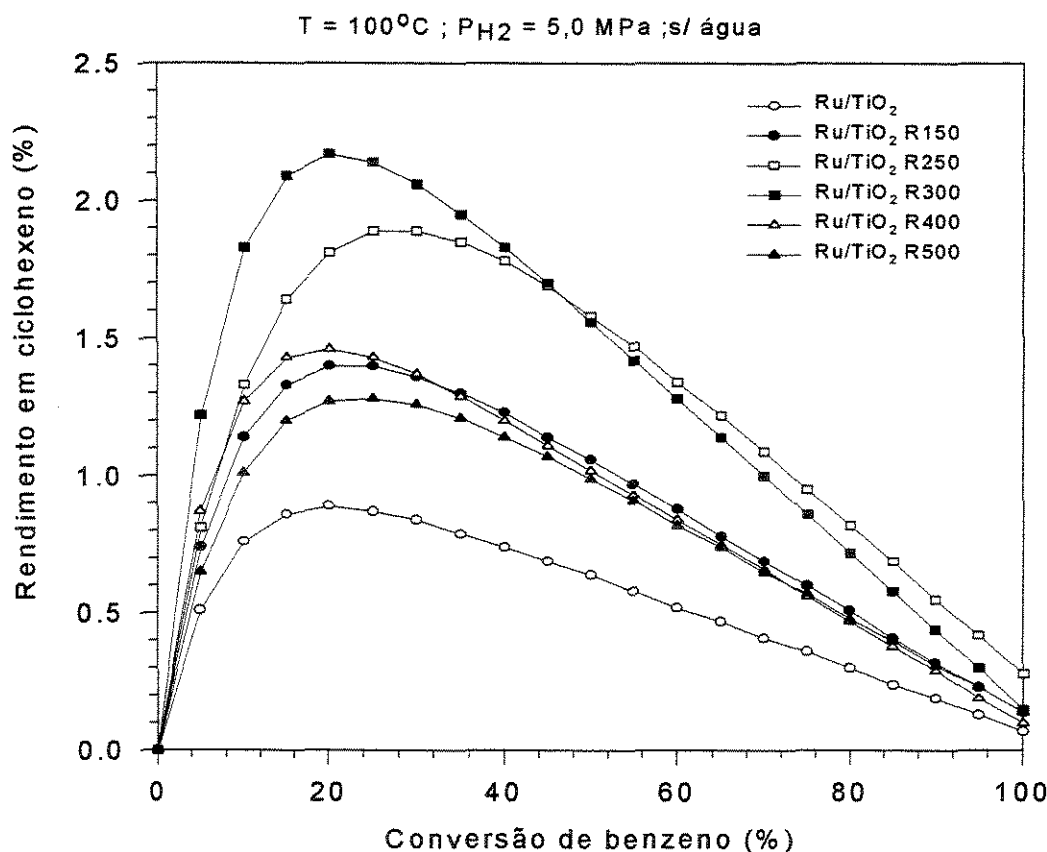


Figura 3.6 - Rendimento em ciclohexeno ao longo da reação para os catalisadores da série Ru/TiO₂.

Os rendimentos máximos obtidos para os catalisadores (tabela 3.6) situam-se, como na série Ru/Al₂O₃, em conversões na faixa de 20 a 25%. Dentre os catalisadores estudados, o sistema Ru/TiO₂ R300 apresenta o maior rendimento máximo em ciclohexeno (2,15%), significativamente superior aos rendimentos obtidos para a série Ru/Al₂O₃.

Dentro desta série, os rendimentos máximos obtidos seguem a ordem: R300 > R250 > R400 \cong R150 > R500 > não reduzido. A taxa inicial de reação, por sua vez, segue aproximadamente a mesma tendência, tendo-se o maior valor também no caso do sistema Ru/TiO₂ R300. Para os catalisadores reduzidos a temperaturas mais altas, nota-se uma queda acentuada da atividade, atingindo-se a menor taxa de reação no caso do sistema Ru/TiO₂ R500.

De acordo com os resultados obtidos por TPR, a maior atividade do catalisador Ru/TiO₂ R300 não pode ser relacionada somente ao menor grau de oxidação do Ru durante o período de tempo de exposição do mesmo ao ar. Isto porque os sistemas reduzidos a 250°C, e a 150°C apresentam perfis de TPR que indicam uma maior facilidade de redução do Ru presente no catalisador, dentro da série, mas possuem atividades inferiores ao sistema reduzido a 300°C. Da mesma forma, a maior atividade do sistema Ru/TiO₂ R300 ($160 \cdot 10^{-3}$ mmol/s) não aparece como a consequência de uma maior capacidade de quimissorção de H₂, uma vez que os resultados indicam o mesmo valor que para o catalisador Ru/Al₂O₃ (0,20 ml/g) menos ativo ($20 \cdot 10^{-3}$ mmol/s). No entanto, o perfil de TPR do sistema Ru/TiO₂ R300 é o único da série que sugere a presença de diferentes espécies redutíveis, o que pode estar relacionado com a formação de sítios ativos com propriedades

particulares (p.ex. maior interação Ru-Ti). Assim, na presença de tais sítios, o aumento da atividade poderia se dar através de uma maior taxa de adsorção do benzeno.

Tabela 3.6 - Rendimento máximo em ciclohexeno (R_{\max}) e taxa inicial de reação(v_o) dos catalisadores da série Ru/TiO₂.

Catalisador	$v_o \cdot 10^{+3}(\text{mmol/s})$	R máx. (%)
Ru/TiO ₂	29	0,90
Ru/TiO ₂ R150	98	1,40
Ru/TiO ₂ R250	140	1,90
Ru/TiO ₂ R300	160	2,15
Ru/TiO ₂ R400	30	1,45
Ru/TiO ₂ R500	5	1,25

Da mesma maneira, o maior rendimento máximo obtido com o sistema Ru/TiO₂ R300 pode ser devido à maior interação Ru-Ti que, assim como nos sistemas Ru.Ti/Al₂O₃, diminuiria a força de adsorção do ciclohexeno.

Com o aumento da temperatura de redução prévia (400°C e 500°C), a queda de atividade e rendimento observados podem estar associados a uma forte interação do suporte com o Ru na interface, levando à decoração das partículas metálicas, conforme sugerem os resultados de quimissorção de hidrogênio no caso do sistema Ru/TiO₂ R500.

Nesta série, todos os catalisadores apresentam maiores rendimentos em ciclohexeno que os da série Ru/Al₂O₃, o que pode estar relacionado com o fato de o suporte Al₂O₃

apresentar maior microporosidade que o TiO_2 . A presença de poros maiores no sistema Ru/TiO_2 representaria um menor impedimento sobre a dessorção do ciclohexeno para o meio reacional. Face ao melhor desempenho do catalisador Ru/TiO_2 R300, o mesmo foi selecionado para os ensaios realizados com a presença de água no meio reacional, cujos resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

3.2.3 - Testes Catalíticos com Água no Meio Reacional

Os catalisadores $\text{Ru.Ti/Al}_2\text{O}_3$ A e Ru/TiO_2 R300, os quais apresentaram os melhores desempenhos catalíticos (rendimento máximo em ciclohexeno e atividade inicial) dentro de suas respectivas séries, foram estudados através de testes realizados com a presença de água no meio reacional. Os desempenhos de tais catalisadores são comparados ao do sistema $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$, com vistas a avaliar a influência da adição de Ti ao mesmo, bem como o efeito do suporte TiO_2 , na hidrogenação parcial do benzeno em presença de água. A Fig. 3.7 mostra a influência da adição de Ti ao sistema $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ sobre o rendimento em ciclohexeno ao longo da reação.

Os resultados obtidos nos testes em ausência de água são também apresentados na mesma figura, para efeito de comparação. Na presença da água, os rendimentos em ciclohexeno aumentam consideravelmente, tanto no caso do catalisador $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ quanto no caso do $\text{Ru.Ti/Al}_2\text{O}_3$. O mesmo fenômeno pode ser observado na Fig. 3.8, para o caso do sistema Ru/TiO_2 R300, catalisador este que apresenta os maiores rendimentos em ciclohexeno observados no estudo, notadamente na presença de água no meio reacional.

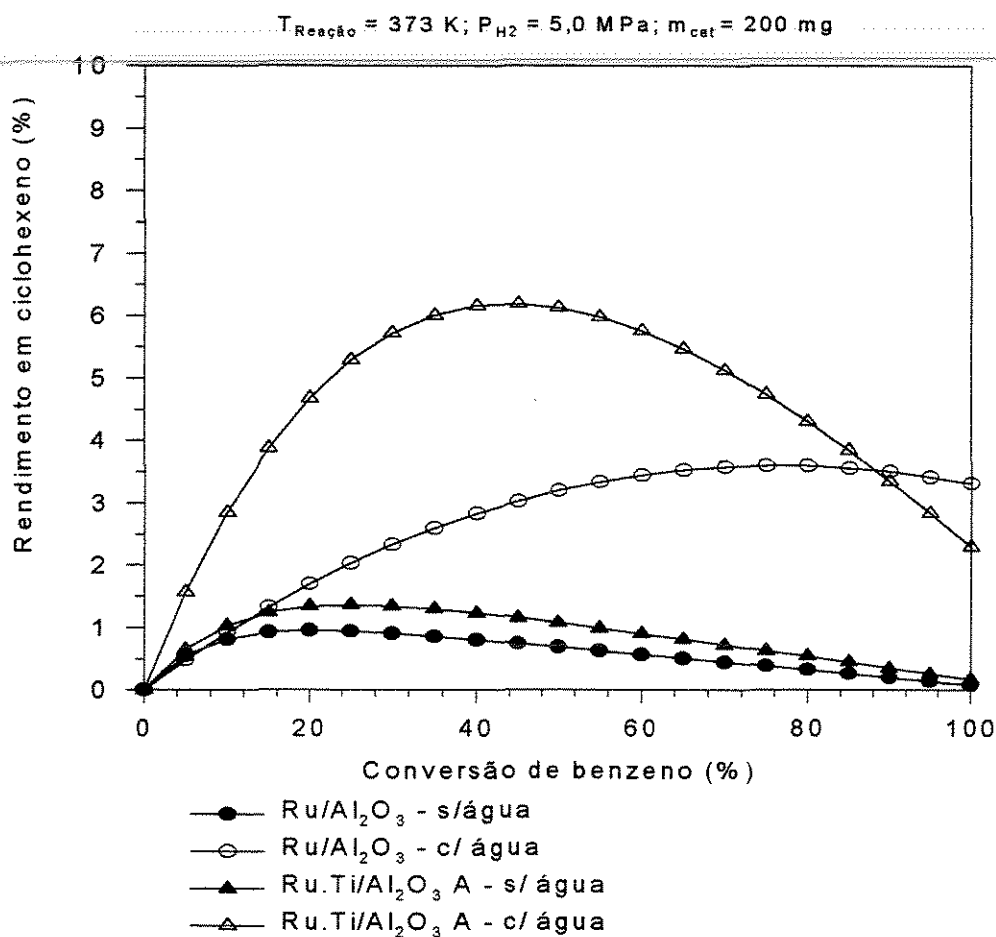


Figura 3.7 - Influência da adição de titânio ao catalisador Ru/Al₂O₃ sobre o rendimento em ciclohexeno na presença de água.

Pode-se observar ainda nas Figs. 3.7 e 3.8 que, para todos os catalisadores, a presença de água altera de modo marcante a conversão na qual o rendimento máximo é atingido. Tal alteração é associada à existência de um regime de transferência de massa do ciclohexeno formado, que inibe o retorno deste produto para a superfície do catalisador, de caráter hidrofílico, acumulando-se na fase orgânica (MIZUKAMI et al.(1993)). Desta forma, pode-se explicar também os rendimentos em ciclohexeno maiores que zero para uma conversão total (100%), observados somente na presença de água.

Face aos maiores rendimentos observados com os catalisadores Ru/TiO₂ R300 e Ru.Ti/Al₂O₃ A, frente ao sistema Ru/Al₂O₃, pode-se dizer que o efeito da suposta interação Ru-Ti não é inibida pela presença de água no meio reacional.

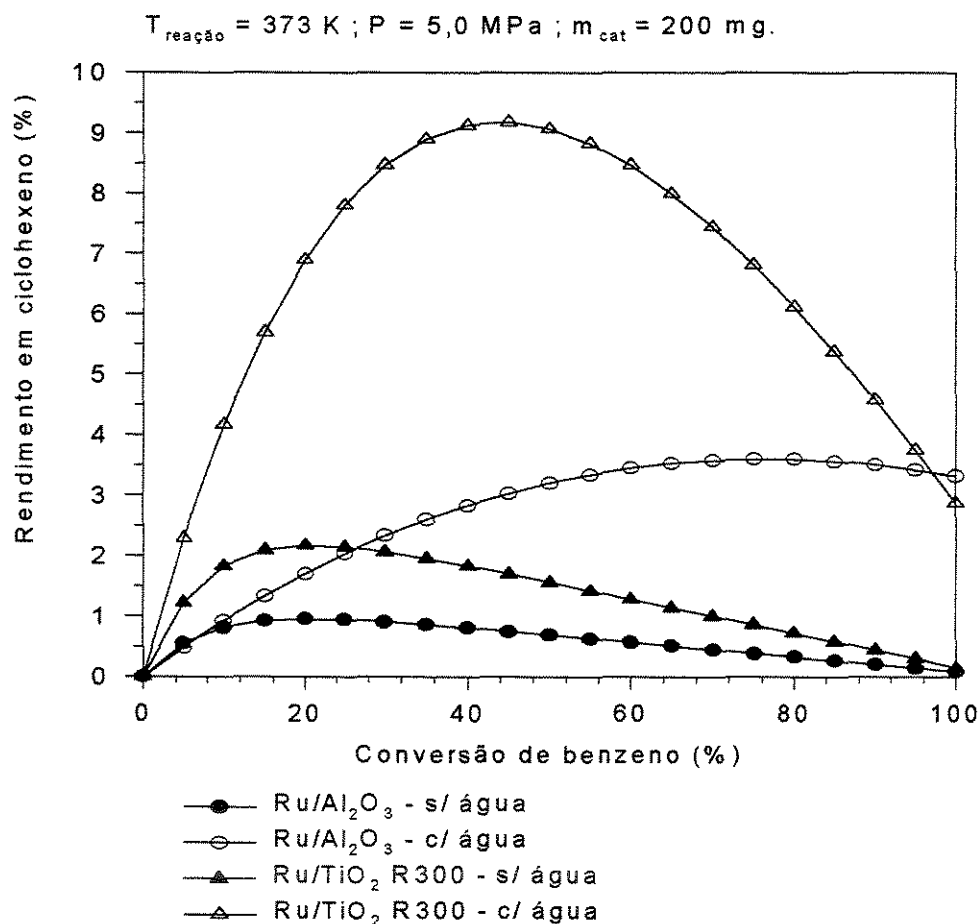


Figura 3.8 - Influência dos suportes Al₂O₃ e TiO₂ sobre o rendimento em ciclohexeno na presença de água.

A tabela 3.7 apresenta os valores de rendimento máximo em ciclohexeno e da taxa inicial de reação, obtidos com os catalisadores Ru/Al₂O₃, Ru.Ti/Al₂O₃ A e Ru/TiO₂ R300 nos ensaios realizados na presença e na ausência de água no meio reacional. Através dos

resultados da tabela, podem ser avaliados os efeitos da presença da água sobre o desempenho dos catalisadores estudados.

Tabela 3.7 - Rendimento máximo em ciclohexeno (R_{\max}) e taxa inicial de reação (v_o) na presença de água (c/ H_2O) e em meio anidro (s/ H_2O).

Catalisador	R_{\max} (%)		$v_o \cdot 10^{+3}$ (mmol/s)	
	s/ H_2O	c/ H_2O	s/ H_2O	c/ H_2O
Ru/ Al_2O_3	0,95	3,50	20	5
Ru.Ti/ Al_2O_3 A	1,35	6,20	640	46
Ru/ TiO_2 R300	2,15	9,10	160	49

Na presença da água, a taxa inicial de reação diminui significativamente para todos os sistemas, em particular no caso do Ru.Ti/ Al_2O_3 A. Tal fenômeno está provavelmente associado aos efeitos de transferência de massa do benzeno e do H_2 desde a fase orgânica até a fase aquosa, onde se encontra o catalisador. O controle da taxa de reação pela transferência de massa fica evidenciado pelo fato dos catalisadores Ru.Ti/ Al_2O_3 A e Ru/ TiO_2 R300 apresentarem, em presença de água, taxas de reação muito próximas, enquanto que na ausência de água a atividade do sistema Ru.Ti/ Al_2O_3 A é quatro vezes do caso do Ru/ TiO_2 R300.

Por sua vez, em presença de água o rendimento máximo aumenta cerca de 4 vezes, com relação aos ensaios realizados na ausência de água, para todos os catalisadores estudados. Tal incremento, em grande parte, é devido à maior solubilidade do benzeno na

água, que circunda o catalisador hidrofílico, frente à solubilidade do ciclohexeno (MIZUKAMI et al. (1993)).

Os resultados obtidos indicam, portanto, que o sistema Ru/TiO₂ R300 é o catalisador de melhor desempenho (maiores atividade e seletividade em ciclohexeno) para a obtenção de ciclohexeno, através da reação de hidrogenação parcial do benzeno, na ausência ou na presença de água no meio reacional, para as condições experimentais empregadas no presente trabalho. Cabe, porém, observar que parte da maior seletividade em ciclohexeno do catalisador Ru/TiO₂ pode ser devido à sua menor porosidade frente à do sistema Ru/Al₂O₃, diminuindo a hidrogenação do ciclohexeno no interior da partícula do catalisador. Contudo, tal característica não poderia, por si só, explicar os fenômenos observados e atribuídos à interação Ru-Ti, tendo em vista a influência do Ti nos sistemas Ru.Ti/Al₂O₃, cujas áreas superficiais específicas são praticamente as mesmas do catalisador Ru/Al₂O₃.

3.2.4 - Parâmetros Cinéticos e Seletividade

A tabela 3.8 reúne os valores dos parâmetros cinéticos k_1 , k_2 e k_3 obtidos para os catalisadores testados na reação de hidrogenação do benzeno. De acordo com as eqs. 2.22 e 2.23 os catalisadores que apresentam maiores rendimentos são aqueles com menores valores do parâmetro α (Ru.Ti/Al₂O₃ A e Ru/TiO₂ R300), enquanto que os que apresentaram maior seletividade inicial têm os menores valores do parâmetro β (Ru.Ti/Al₂O₃ (A e B) e Ru/TiO₂ R300). Cabe observar que, por se tratar de uma reação consecutiva, a seletividade inicial corresponde à máxima seletividade obtida ao longo da reação, uma vez que no início da reação a taxa de hidrogenação do ciclohexeno é mínima, pois ainda não há concentração suficiente do intermediário na superfície do catalisador.

Tabela 3.8 - Parâmetros cinéticos das reações e seletividade inicial (S_0).

Catalisador	$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_3 \cdot 10^5$	k_2/k_1	k_3/k_1	S_0
	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	α	β	(%)
Ru/Al₂O₃	4,2	330	23	83	5,6	15
Ru.Ti/Al₂O₃ A	180	9700	880	55	5,0	17
Ru.Ti/Al₂O₃ B	94	6300	380	67	4,0	20
Ru.Ti/Al₂O₃ C	77	5000	537	65	7,0	12
Ru.Ti/Al₂O₃ D	73	5200	360	72	5,0	17
Ru.Ti/Al₂O₃ E	63	5100	310	81	5,0	17
Ru/TiO₂	6,8	620	41	90	6,0	14
Ru/TiO₂ R150	32	1800	130	55	4,1	20
Ru/TiO₂ R250	48	1800	190	38	4,0	20
Ru/TiO₂ R300	88	3200	170	36	2,0	33
Ru/TiO₂ R400	10	570	32	55	3,1	25
Ru/TiO₂ R500	1,5	88	7,3	60	4,9	17
Ru/Al₂O₃ *	0,86	5,6	7,7	6,5	9,0	10
Ru.Ti/Al₂O₃ A*	26	237	50	9,0	1,9	35
Ru/TiO₂ R300 *	41	250	41	6,1	1,0	50

* ensaios realizados com água no meio reacional.

No caso da presença de água no meio reacional, os parâmetros α e β e, portanto, os valores de k_1 , k_2 e k_3 , são afetados pelas limitações de transferência de massa no sistema. Desta forma, não são exclusivamente representativos dos fenômenos de caráter cinético da

reação, sendo apresentados na tabela 3.8 apenas para efeitos comparativos entre os sistemas Ru/Al₂O₃, Ru.Ti/Al₂O₃ A e Ru/TiO₂ R300.

Conclusões e Sugestões

O presente trabalho permitiu estudar a influência do Titânio em catalisadores à base de Rutênio, empregados na reação de hidrogenação do benzeno para a obtenção de ciclohexeno.

A metodologia experimental foi apropriada para a obtenção e discussão dos resultados sobre os efeitos da presença de titânio nos catalisadores, tanto na forma de aditivo (sistemas Ru/Al₂O₃ aditivados com diferentes teores de Ti), quanto de suporte (sistemas Ru/TiO₂ ativados a diferentes temperaturas de redução sob H₂).

Os resultados obtidos revelam que o titânio intervém de maneira diversificada e complexa durante as etapas de preparação dos catalisadores, bem como quando do emprego destes na reação de hidrogenação do benzeno.

Na etapa de preparação dos catalisadores, a presença de Ti, na forma de aditivo ou de suporte, estabiliza a fase ativa dos mesmos, tornando-a menos susceptível à oxidação (exceção feita ao caso dos sistemas Ru/TiO₂ reduzidos a 400°C e 500°C).

Na reação de hidrogenação do benzeno, o titânio melhora o desempenho catalítico do Rutênio, aumentando a atividade do catalisador e o rendimento em ciclohexeno. No caso de sistemas Ru/Al₂O₃, tal efeito promotor do aditivo torna-se menos marcante à medida que o seu teor no catalisador aumenta. Com sistemas Ru/TiO₂, a ativação realizada à temperatura de 300°C conduz aos melhores desempenhos catalíticos, sendo que para a temperatura de ativação de 500°C os resultados obtidos sugerem a existência do fenômeno de forte interação metal-suporte (SMSI).

Em presença de água no meio reacional, os efeitos dos promotores do Ti sobre o Rutênio são mantidos, tendo-se um aumento expressivo dos rendimentos em ciclohexeno

nessas condições, notadamente com o catalisador Ru/TiO₂ ativado a 300°C. Tal sistema levou aos maiores rendimentos em ciclohexeno (com máximo em cerca de 9%), bem superiores aos do Ru/Al₂O₃ (máximo rendimento igual a 3,5%) e com uma atividade dez vezes maior.

Portanto, os resultados apresentado neste estudo reforçam a hipótese de que elementos de baixa afinidade eletrônica, como é o caso do Titânio, melhoram o desempenho de catalisadores de Rutênio nas reações de hidrogenação parcial do benzeno para a obtenção de ciclohexeno. Contudo, estudos complementares, envolvendo a caracterização dos catalisadores empregados neste trabalho, são importantes para uma melhor compreensão dos efeitos observados, notadamente no que se refere aos seguintes aspectos:

- efeito do teor de cloro residual nos catalisadores, empregando-se técnicas espectroscópicas, tais como XPS e FTIR, e precursores não clorados;
- interação Ru-Ti, empregando-se técnicas como a microscopia eletrônica (decoração do Ru pelo Ti) e de infra-vermelhos da adsorção do CO (interação do tipo eletrônica);
- características de adsorção do benzeno e do ciclohexeno nos sítios ativos dos catalisadores, através de TPD ou de infra-vermelhos da adsorção.

No mesmo contexto, trabalhos envolvendo as variáveis de preparação dos catalisadores (por ex., temperatura de ativação dos sistemas, Ru.Ti/Al₂O₃, porosidade, etc..) são também necessários, assim como estudos comparativos com sistemas mássicos de Ru.

Referências Bibliográficas

- ⇒ Andersen J.R.; *"The Catalytic Hydrogenation of Benzene and Toluene over Evaporated Films of Nickel and Tungsten"* ; Austr. J. Chem.; **10**,409 (1957).
- ⇒ Anderson e Boudart M. eds.; *"Catalysis Science and Technol."* ; Vol.5 Berlin (1984).
- ⇒ Badyal J.P.S., Gellman A.J. e Lambert R.M.; *"Model Studies of the SMSI Phenomenon. I.CO and Hydrogen Chemistry at the Ru-Ti Interface"* ; J. Catalysis; **111**, 383 (1988).
- ⇒ Carvalho C. M., Jordão E., Cobo A. J. G.; *"Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Ru/Al₂O₃: Efeitos do Promotor Zinco"* ; 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química (1996).
- ⇒ Carvalho C.; *"Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Ru/Al₂O₃: Efeitos do Promotor Zinco"* ; Tese de Mestrado, Unicamp (1996).
- ⇒ Chin Y.-R., Lee C.-C., *"Cyclohexanol from Benzene by Asahi Chemical Process"* ; 87-3-3 (SRI International PEP Review, 1988).
- ⇒ Don J.A. e Scholten J.J.F.; *"Selectivity to Cyclohexene in the Gas-phase Hydrogenation of Benzene over Ruthenium"* ; Faraday Discuss. Chem. Soc., **72**, 145 (1981).
- ⇒ Ertl G., Knozinger H. e Weitkamp J.; *"Handbook of Heterogeneous Catalysis"* ; Wiley-VCH eds.; 1a. ed.; Weinheim, Alemanha (1997).
- ⇒ Fukuoka Y., Nagahara H.; *"A New Cyclohexanol Process Via Cyclohexene from Benzene"* ; in Symposium on Alkylation, Aromatization, Oligomerization and

isomerization of Short Chain Hydrocarbons over Heterogeneous Catalysts, Division of Petroleum Chemistry, ACS, American Chemical Society, pp. 821. (1991).

- ⇒ Gamez A.; “*Étude de Catalyseurs à Base de Platine pour Électrodes de Piles à Combustible à membrane Échangeuse de Proton*” ; Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1 (1996).
- ⇒ Goupil D.; “*Hydrogénation Sélective de l’aldéhyde Cinnamique en Alcool Cinnamique en Présence de Catalyseurs Pt-Fe Déposés sur Charbon*” ; Thèse de Doctorat, Lyon, France (1986).
- ⇒ Haller G. L. e Resasco D. E.; “*Metal-Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides*” ; Adv. in Catalysis, **36**, 173 (1989)
- ⇒ Hartog F. , “*Preparation of Cyclic Alkenes*” ; U.S. Patent 3.391.206 (1968).
- ⇒ Hartog F., Zwietering P.; “*Olefines as Intermediates in the Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons*” ; J. Catalysis, **2**, 79 (1963).
- ⇒ Hegedous L.L. ; Rutherford A. ; “*Catalyst Design - Progress and Perspectives*” ; John Wiley & Sons. Inc.
- ⇒ Hronec M., Cvengrosova Z., Králik M., Palma G., Corain B.; “*Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Polymer-Suported Ruthenium Catalysts*” ; J. Molec. Catalysis A: Chem., **105**, 25 (1996).
- ⇒ Johnson M. M., Nowack G. P. ; “*Cyclic Olefins by Selective Hydrogenation of Aromatics*” ; J. Catalysis, **38**, 518 (1975).
- ⇒ Koopman P.G., Buurmans H.M.A., Kieboom A.P.G. e Bekkum H. van; “*Solvent-Reactant-Support Interactions in Liquid Phase Hydrogenation*” ; J. of the Royal Nether. Chem. Soc., **100/4**, 156 (1981).

-
- ⇒ Kubicka H.; J. Catalysis, **12**, 223 (1968).
- ⇒ Lu K. e Tatarchuk B.; "*Activated Chemisorption of Hydrogen on Supported Ruthenium: Influence of Adsorbed Chlorine on Accurate Surface area Measurements*"; J. Catalysis, **106**, 166 (1987).
- ⇒ Matsunaga F., Fukuhara H., Yasuhara M.; "*(A) Process for Producing Phenol*"; EP 0 316 142 A2 (1988).
- ⇒ McDuffie N.G. ; J. Catalysis, **57**, 193 (1979).
- ⇒ Mertzweiller F., Donate P. M., Cobo A. J. G., Mendes M. J.; "*Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores à Base de Rutênio: Influência do Solvente e do Suporte*"; 7º Seminário Brasileiro de Catálise, pp. 361. (1993).
- ⇒ Mertzweiller F., Donate P. M., Mendes M. d. J., Cobo A. J. G., "*Hidrogenação Parcial do Benzeno em Catalisadores de Rutênio: o Papel da Água no Solvente*"; XIV Simpósio Iberoamericano de Catálise, **1**, 157 (1994).
- ⇒ Milone C., Neri G., Donato A., Musolino M. G., Mercadante L.; "*(A) Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on Ru/ γ -Al₂O₃*," ; J. Catalysis, **159**, 253 (1996).
- ⇒ Mitsui O., Fukuoka Y.; "*(A) Process for Producing Cycloolefins*"; Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha, Osaka, Japan, U.S. Patent 4,678,861 (1987).
- ⇒ Mizukami F., Niwa S.-i., Ohkawa S., Katayama A.; Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III, ;M. Guisnet, et al. eds; Elsevier, Amsterdam, 337 (1993).
- ⇒ Monti D.A. e Baiker A.; "*TPR. Parametric Sensitivity and Estimation of Kinetic Parameters*"; J. Catalysis, **83**, 323 (1983).

-
- ⇒ Nagahara H. e Konishi M.; “*Process for Producing Cycloolefins*” ; European Patent Application, 0220525 (1986).
-
- ⇒ Niwa S., Mizukami F., Isoyama S. e Tsuchiya T.; “*Partial Hydrogenation of Benzene with Ruthenium Catalysts Prepared by a Chemical Mixing Procedure: Preparation and Properties of the Catalysts*” ; J. of Chem. Tech. Biotechnol., **36**, 236 (1986).
- ⇒ Nunes P.P e Almeida V.C.; “*Influência do Sal Precursor nas Características dos Catalisadores de Ru Suportado em Sílica e Alumina*” ; 12º Simpósio Ibero-Americano de Catálise, **467** (1990).
- ⇒ Odenbrand C. U. I., Anderson S. L. T.; “*Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on an Unsupported Ruthenium Catalyst : Physical and Chemical Characterisation of Iron-Poisoned Catalysts in Relation to Their Catalytic Performance*” ; J. Chem. Tech. Biotechnol., **32**, 691 (1982).
- ⇒ Odenbrand C. U. I., Anderson S. L. T.; “*Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on an Unsupported Ruthenium Catalyst : An ESCA Study of Titanium Poisoned Catalysts*” ; J. Chem. Tech. Biotechnol., **33A**, 150 (1983).
- ⇒ Odenbrand C. U. I., Lundin S. T.; “*Hydrogenation of Benzene to Cyclohexane on a Ruthenium Catalyst : Influence of Some Reaction Parameters*” ; J. Chem. Tech. Biotechnol., **30**, 677 (1980).
- ⇒ Odenbrand C. U. I., Lundin S. T.; “*Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on an Unsupported Ruthenium Catalyst : Effect of Poisons*” ; J. Chem. Tech. Biotechnol., **31**, 660 (1981).
- ⇒ Páal Z. e Menon P. G.; “*Hydrogen Effects in Metal Catalysts*” ; Catal. Rev.-Sci. Eng., **25(2)**, 229 (1983).

-
- ⇒ Péz, G.P. e Crissey R.K.; "*Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene with Zirconium Hydride Catalysts*"; J. of Molecular Catalysis ; **21**, 393 (1983).
- ⇒ Richard D., Tanchoux N., Gallezot P.; "*Novos Catalisadores Coloidais à Base de Rutênio para a Hidrogenação Seletiva de Tolueno em Metilciclohexeno*"; in XVI Simpósio Iberoamericano de Catálise, Córdoba, **2**, 1311 (1996).
- ⇒ Rylander P.N.; "*Hydrogenation Methods*"; AP, 177(1985).
- ⇒ Sayari A., Wang H.T., Goodwin Jr. J.G.; "*Surface Structure of Reversible/Weak H₂ Chemisorption on Supported Ru*"; J. Catalysis, **93**,368 (1985).
- ⇒ Schoenmaker-Stolk M.C., Verwis J.W., Don J.A. e Scholten J.J.F.; "*The Catalytic Hydrogenation of Benzene over Supported Metal Catalysts. 1-Gas-phase Hydrogenation of Benzene over Ruthenium-on-Silica*"; Applied Catalysis, **29**, 73 (1987).
- ⇒ Shiflett K.W. e Dumesic J. A.; "*Ammonia Synthesis as a Catalytic Probe of Supported Ruthenium Catalyst: the Role of the Support and the Effect of Chlorine*"; Ind. Eng. Chem. Fundam., **20**, 246 (1981).
- ⇒ Siegel S., Smith G. V., Dmuchovsky B., Dubbel B., Halpern W.; "*The Stereochemistry of Hydrogenation of the Isomeric Xylenes and p-tert-Butyltoluene over a Platinum Catalyst*"; J. Am. Chem. Society, **84**, 3136 (1962).
- ⇒ Soede M.; "*The Partial Hydrogenation of Aromatics*"; Tese de Doutorado ; Technische Universiteit Delft, Holanda (1996).
- ⇒ Soede M., Makkee M., Scholten J. J. F. e Moulijn J. A.; "*Selective Hydrogenation and Dehydrogenation*"; in DGMK-Conference, 103 (1993).
- ⇒ Stamicarbon, N.V. Belgian Patent, 660 742 (1965)

-
- ⇒ Stanford Research Institute; "*Phenol from benzene via cyclohexene*"; **22c**, 7.1 - 7.21.
- ⇒ Struijk J., d'Angremond M., Regt W. J. M. L.-d., Scholten J. J. F.; "*Partial Liquid Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Ruthenium Catalysts in the Presence of an Aqueous Salt Solution. I. Preparation, Characterization of the Catalyst and Study of a Number of Process Variables*"; Appl. Catal., A, **89**, 263 (1992).
- ⇒ Struijk J., Moene R., Kamp T. v. d., Scholten J. J. F.; "*Partial Liquid Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Ruthenium Catalysts in the Presence of an Aqueous Salt Solution. II. Influence of Various Salts on the Performance of the Catalyst*"; Appl. Catal., A, **89**, 77 (1992).
- ⇒ Struijk J., Scholten J. J. F.; "*Selectivity to Cyclohexenes in the Liquid Phase Hydrogenation of Benzene and Toluene over Ruthenium Catalysts, as Influenced by Reaction Modifiers*"; Appl. Catal., A, **82**, 277 (1992).
- ⇒ Suryawanshi P.T. e Mahajani V.V.; "*Liquid-Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene Using Ruthenium-Based Heterogeneous Catalyst*"; J. Chem. Tech. Biotechnology; **69**, 154 (1997).
- ⇒ Tauster S. J., Fung S. C., Garten R. L.; "*Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂*"; J. Amer. Chem. Soc., **100**, 170 (1978).
- ⇒ Thomas J.M. e Lambert R.M.; "*Characterisation of Catalysts*"; John Wiley & Sons, 1a. edição, London, (1980).
- ⇒ Vannice M. A., Garten R. L.; "*The Influence of the Support on the Catalytic Behavior of Ruthenium in CO/H₂ Synthesis Reactions*"; J. Catalysis, **63**, 255 (1980).
- ⇒ Viniegra M., Gomez R., Gonzalez R. D., "*The Role of Support in the Catalytic Hydrogenation of Benzene over Ruthenium Catalysts*"; J. Catalysis, **111**, 429 (1988).
- ⇒ Wulff-Doering J. e Polanek P.; EP 4,331,839,20 (1993).

-
- ⇒ Yang C. e Goodwin Jr. J.G.; “*Reversible Chemisorption on Highly Dispersed Ru Catalysts*” ; J. Catalysis, **78**, 182 (1982).
-
- ⇒ Yoshida T. ; Aonuma T. ; Kogyo Kagaku Zasshi, **73**,1931 (1970).
- ⇒ Zhanabaev B. Z., Zanozina P. P., Utelbaev B. T.; “*Selective Hydrogenation of Benzene on a Ruthenium Catalyst*” ; Kinet. Catal. (Engl. Transl.), **32**, 191 (1991).